

**T.C.**  
**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**2,6-BİS(BENZİMİDAZOL-2-İL)PİRİDİN LİGANTLARI**  
**İÇEREN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,**  
**KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN**  
**İNCELENMESİ**

**Mustafa Yunus İNAN**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Tezin Sunulduğu Tarih: 18/01/2013**

**Tez Danışmanı:**

**Doç. Dr. Osman DAYAN**

**ÇANAKKALE**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

MUSTAFA YUNUS İNAN tarafından DOÇ. DR. OSMAN DAYAN yönetiminde hazırlanan “2,6-BİS(BENZİMİDAZOL-2-İL)PİRİDİN LİGANTLARI İÇEREN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Osman DAYAN

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Fatih DOĞAN

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 18/01/2013

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

**Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.**

Mustafa Yunus İNAN

## TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlanma sürecinde değerli bilgileri ve tecrübeleriyle bana yol gösteren danışman hocam Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Osman Dayan’a teşekkürü borç bilirim.

Lisans ve yüksek lisans dönemindeki zaman süresince bana kazandırdıkları bilgilerden ve diğer tüm desteklerinden dolayı Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ndeki bütün hocalarıma teşekkür ederim.

Bu süreçte destek ve yardımları için Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Hasan Özcan’a ayrıca teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasındaki yardımlarından dolayı Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölümü İnorganik Sentez ve Moleküler Kataliz Laboratuvarı’nda çalışmalarını yürüten Deniz Dilek ve Selin Demirmen’e teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca desteklerini ve dualarını esirgemeyen babam Doğan İnan, annem Nursen İnan, kardeşim Melis İnan ve teyzem Hatice Aksoy’a sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca her zaman yanımda olan ve bu süreçte beni yalnız bırakmayan dostlarım Cemal Arslan, Esra Rukiye Apaydın, Murat Kuru ve Sezgin Çapın’a manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Mustafa Yunus İNAN

## SİMGELER VE KISALTMALAR

|                     |                                                                                         |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| FT-IR               | : Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi                                          |
| UV-Vis              | : Mor ve Ötesi-Görünür Bölge Spektroskopisi                                             |
| <sup>1</sup> H-NMR  | : Proton Nükleer Magnetik Rezonans                                                      |
| <sup>13</sup> C-NMR | : Karbon Nükleer Magnetik Rezonans                                                      |
| GC                  | : Gaz Kromatografisi                                                                    |
| IUPAC               | : Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği                                        |
| RNA                 | : Ribonükleik Asit                                                                      |
| DNA                 | : Deoksiribonükleik Asit                                                                |
| Bzimpy              | : 2,6-Bis(benzimidazol-2-il)piridin                                                     |
| Bzipy               | : 2,6-Bis(benzitiazol-2-il)piridin                                                      |
| MLCT                | : Metal Ligant Yük Transfer Geçişleri                                                   |
| TBHP                | : Tertiary Bütil Hidroperoksit                                                          |
| L1                  | : Benzimidazol                                                                          |
| L2                  | : 1-Benzil-1 <i>H</i> -benzimidazol                                                     |
| L3                  | : 1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-1 <i>H</i> -benzimidazol                                 |
| L4                  | : 2,6-Bis(benzimidazol-2-il)piridin                                                     |
| L5                  | : 2,6-Bis(1-benzil-1 <i>H</i> -benzo[ <i>d</i> ]imidazol-2-il)piridin                   |
| L6                  | : 2,6-Bis(1-2,3,5,6-tetrametilbenzil-1 <i>H</i> -benzo[ <i>d</i> ]imidazol-2-il)piridin |
| K1                  | : [( <i>p</i> -Simen)RuL1Cl <sub>2</sub> ]                                              |
| K2                  | : [( <i>p</i> -Simen)RuL2Cl <sub>2</sub> ]                                              |
| K3                  | : [( <i>p</i> -Simen)RuL3Cl <sub>2</sub> ]                                              |
| K4                  | : [Ru(L5)(CH <sub>3</sub> OH)Cl <sub>2</sub> ]                                          |
| K5                  | : [Ru(L5)(CH <sub>3</sub> CN)Cl <sub>2</sub> ]                                          |
| K6                  | : [Ru(L6)(CH <sub>3</sub> OH)Cl <sub>2</sub> ]                                          |
| K7                  | : [Ru(L6)(CH <sub>3</sub> CN)Cl <sub>2</sub> ]                                          |
| K8                  | : [Ru(L5)(L1)Cl <sub>2</sub> ]                                                          |
| K9                  | : [Ru(L5)(L2)Cl <sub>2</sub> ]                                                          |
| mmol                | : Milimol                                                                               |
| g                   | : Gram                                                                                  |
| nm                  | : Nanometre                                                                             |
| cm                  | : Santimetre                                                                            |
| ppm                 | : Milyonda Bir Birim                                                                    |

|                    |                                    |
|--------------------|------------------------------------|
| $^{\circ}\text{C}$ | : Santigrat Derece                 |
| r.t.               | : Room Temperature (Oda Sıcaklığı) |
| $\nu$              | : Frekans                          |
| $\lambda$          | : Dalgaboyu                        |
| mL                 | : Mililitre                        |
| $\mu\text{L}$      | : Mikrolitre                       |

## ÖZET

### **2,6-BİS(BENZİMİDAZOL-2-İL)PİRİDİN LİGANTLARI İÇEREN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Mustafa Yunus İNAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Osman DAYAN

18/01/2013, 80

Bu tez kapsamında 3 adet benzimidazol ile 3 adet 2,6-bis(benzimidazol-2-il)piridin türevi sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin 9 adet Ru(II) kompleksi hazırlandı. Elde edilen Ru(II) komplekslerinin yapıları FT-IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektral yöntemleri ile aydınlatıldı. Ru(II) kompleksleri asetofenonun transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanıldı. K5 kodlu Ru(II) kompleksinin, asetofenonun dönüşümünü 60 dakikada %97 verimle en yüksek oranda gerçekleştirdiği görüldü. Transfer hidrojenasyon reaksiyon hızlarının 2,6-bis(benzimidazol-2-il)piridin ligantına, yardımcı ligantlara, kompleks çözünürlüğüne ve kompleksin molekül kütlesine bağlı olduğu görüldü.

**Anahtar sözcükler:** Asetofenonun transfer hidrojenasyonu, benzimidazol, 2,6-bis(benzimidazol-2-il)piridin, Ru(II) kompleksleri, hidrojenasyon katalizörleri.

## ABSTRACT

### SENTHESIS AND CHARACTERİZATION OF METAL COMPLEXES CONTAINİNG 2,6-BIS(BENZİMİDAZOL-2-YL)PYRIDİNE LİGANDS AND THEİR CATALYTİC ACTİVİTY

Mustafa Yunus İNAN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School

Chemistry Thesis, Master of Science

Advisor: Associate Prof. Osman Dayan

18/01/2013, 80

In this thesis, **three** benzimidazole derivatives and **three** 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine derivatives were prepared. This six ligant were used to synthesized **nine** Ru(II) complexes. This Ru(II) complexes were characterized by FT-IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR. These complexes were evaluated in the transition metal-catalyzed transfer hydrogenation of acetophenone. Notably, Ru(II) complex no: K5 acts as an excellent catalyst, giving the corresponding alcohols in 97% yields in 60 min, This study results that the efficiency of the catalysts seem to depend 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine, the ancillary ligands, solubility of Ru(II) complexes and molecular mass of the complexes.

**Keywords:** Transfer hydrogenation of acetophenone, benzimidazole, 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine, Ru(II) complexes, hydrogenation catalyst.

| <b>İÇERİK</b>                                                                                                      | <b>Sayfa</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| TEZ SINAVI SONUÇ FORMU .....                                                                                       | ii           |
| İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI .....                                                                               | iii          |
| TEŞEKKÜR .....                                                                                                     | iv           |
| SİMGELER VE KISALTMALAR .....                                                                                      | v            |
| ÖZET .....                                                                                                         | vii          |
| ABSTRACT .....                                                                                                     | viii         |
| <b>BÖLÜM 1- GİRİŞ .....</b>                                                                                        | <b>1</b>     |
| <b>BÖLÜM 2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....</b>                                                                            | <b>3</b>     |
| 2.1. İmidazol .....                                                                                                | 3            |
| 2.1.1. İmidazol üzerine yapılan bazı çalışmalar .....                                                              | 6            |
| 2.2. Benzimidazol .....                                                                                            | 8            |
| 2.2.1. Benzimidazol üzerine yapılan bazı çalışmalar .....                                                          | 10           |
| 2.3. 2,6-Bis(benzimidazol-2-il)piridin (Bzimpy) .....                                                              | 12           |
| 2.3.1. Bzimpy üzerine yapılan çalışmalar .....                                                                     | 13           |
| 2.3.2. Ru-Bzimpy üzerine yapılan çalışmalar .....                                                                  | 19           |
| 2.4. $\eta^6$ - Aren Rutenyum Kompleksleri .....                                                                   | 22           |
| 2.4.1. $\eta^6$ - Aren rutenyum kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar .....                                      | 24           |
| 2.5. Hidrojenasyon .....                                                                                           | 27           |
| 2.5.1. Ketonların transfer hidrojenasyonu .....                                                                    | 28           |
| 2.5.2. Ru-Bzimpy komplekslerinin katalizör olarak kullanımı üzerine çalışmalar ....                                | 29           |
| 2.6. Tezin Amacı.....                                                                                              | 31           |
| <b>BÖLÜM 3- MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>                                                                           | <b>34</b>    |
| 3.1. Materyaller .....                                                                                             | 34           |
| 3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler .....                                                                          | 34           |
| 3.1.2. Kullanılan cihazlar .....                                                                                   | 34           |
| 3.2. Deneysel Yöntemler .....                                                                                      | 35           |
| 3.2.1. Ligant sentezi .....                                                                                        | 35           |
| 3.2.1.1. Benzimidazol ve türevlerinin sentezi (L1-3) .....                                                         | 35           |
| 3.2.1.2. Bzimpy ve türevlerinin sentezi (L4-6) .....                                                               | 36           |
| 3.2.2. Rutenyum komplekslerinin sentezi .....                                                                      | 37           |
| 3.2.2.1. [(p-Simen)Ru(L1-3)Cl <sub>2</sub> ] komplekslerin sentezi (K1-3) .....                                    | 37           |
| 3.2.2.2. [Ru(L5-6)(M)Cl <sub>2</sub> ] (M=CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>3</sub> CN) Komplekslerin sentezi (K4-7) ... | 38           |
| 3.2.2.3. [Ru(L5)(L1-2)Cl <sub>2</sub> ] Komplekslerin sentezi (K8-9) .....                                         | 39           |

|                                                               |           |
|---------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.3. Asetofenonun katalitik transfer hidrojenasyonu .....   | 40        |
| <b>BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>         | <b>41</b> |
| 4.1. L1-6 Ligantlarının Sentezi .....                         | 41        |
| 4.1.1. L1-3 Ligantlarının sentez ve karakterizasyonu .....    | 41        |
| 4.1.2. L4-6 Ligantlarının sentezi ve karakterizasyonu .....   | 43        |
| 4.2. K1-9 Komplekslerinin Sentezi .....                       | 46        |
| 4.2.1. K1-3 Komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu ..... | 46        |
| 4.2.2. K4-7 Komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu ..... | 52        |
| 4.2.3. K8-9 Komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu ..... | 60        |
| 4.3. Katalitik Çalışmalar .....                               | 64        |
| <b>BÖLÜM 5- SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>                    | <b>67</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                        | <b>69</b> |
| <b>ÇİZELGELER .....</b>                                       | <b>I</b>  |
| <b>ŞEKİL .....</b>                                            | <b>II</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                         | <b>V</b>  |

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Organometallic kimya, organik ve anorganik kimya dallarını bir araya getiren önemli bir disiplindir. Adından da anlaşılacağı gibi organometallic kimya, metal ve organik birimleri bir arada içeren bileşiklerin kimyasıdır. Kimi zaman ise organometallic kimya en az bir metal-karbon bağı içeren bileşiklerin kimyası olarak tanımlanır. Bu metal, geçiş metali olabileceği gibi, ana grup metallerinden biri de olabilir. Böylece metal karboniler, metal alkoller, metal aren bileşikleri organometallicler sınıfına girer. Silisyum ve germanyum gibi elementlerin organik bileşikleri de organometallic sayılırlar. Organik birimin metale azot, fosfor, oksijen veya kükürt gibi başka atomla bağlandığı bileşikler, bu tanımda organometallic kimya kapsamına girmedikleri halde, tanımı daha geniş tutulan metal-organik kimya kapsamına girerler. Metal-organik bileşikler metali ve organik birimi birlikte bulundurdıkları halde, organik birimin metale mutlaka karbon üzerinden bağlanmış olması gerekmez (Tunalı ve Özkar, 2005).

Azot donorü içeren çok dişli ligantların komplekslerine literatürde çok sık rastlanmaktadır (Malecki ve Maron, 2002; Iwao, 1979; Malachowski ve ark., 2009). Özellikle bu tür ligantlar içeren geçiş-metal komplekslerinin termal kararlılığı ve iyi katalitik özellik sergilediği bilindiğinden dolayı bu konu üzerine olan ilgi son yıllarda hızla artmaktadır. Bugüne dek pek çok türde metal-N bağı içeren kompleks sentezlenmiştir.

Katalizör, bir kimyasal tepkimeye katılıp tepkimenin hızını değiştirdiği halde, kendisi tepkime sonunda değişmeden kalan madde olarak tanımlanmaktadır. Katalizör bir tepkimenin termodinamiğini değiştirmez. Yani termodinamik olarak kendiliğinden yürümeyen bir tepkimeyi kendiliğinden yürür hale getirmez. Katalizör, yürüyen bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek onun daha hızlı yürümesini sağlar. Organometallic ve metal-organik bileşiklerin önemi onların birçok anorganik ve organik maddenin sentezinde katalizör olarak kullanılabilmelerinden ileri gelmektedir (Tunalı ve Özkar, 2005).

Geçiş metalleri, metal katyonunun iki veya daha fazla iyon veya molekül ile çevrili olduğu kompleks bileşikler oluştururlar. Metal katyonu etrafındaki anyon ve/veya molekülere ligant denir. Ligant üzerinde bir veya daha çok sayıda donor atom bulunabilir. Tek donörlü ligantlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacaklarından böyle ligantlara tek dişli ligantlar denir. Tek dişli ligantlara  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{F}^-$  örnek olarak verilebilir. Bazı ligantlarda iki veya daha çok sayıda donor atom bulunur. Böyle ligantlar, iki veya daha çok

sayıda uçları ile merkez atomuna bağlanabileceklerinden; iki dişli, üç dişli, ... çok dişli ligantlar denir. İki veya daha çok dişli ligantlara şelatlar denir. Merkez atoma bağlı donör atom sayısına koordinasyon sayısı denir. Komplekslerde koordinasyon sayısı birden onikiye kadar değişebileceği söylenilmektedir. Fakat bu durum uygulamada sayı iki ile dokuz arasında değişmektedir, koordinasyon sayısı 4, 5 ve 6 olan bileşikler en önemlileri ve en yaygınlarıdır (Tunalı ve Özkar, 2005).

2,6-Bis(benzimidazol-2-il)piridin ligantının koordinasyon sayısına katkısı üç olmakla birlikte farklı yapılar da oluşturabilmektedir. 2,6-Bis(benzimidazol-2-il)piridin ligantı N-donor üç dişli iki benzimidazol halkası ve bir piridinden oluşan hetero halkalı bir bileşiktir. Geçiş metalleri ile sahip olduğu üç azot atomu yoluyla kompleks oluşturabilmektedir. Oluşan kompleksler metal-organik bileşikler sınıfına girmektedir. 2,6-Bis(benzimidazol-2-il)piridin ligantının kolay sentezlenebilmesi, kompleksleşme özelliğinin fazla olması ve yüksek katalitik aktivite göstermesi ve diğer başarılı uygulamaları son yıllarda bu konu üzerine artan çalışmaların başlıca sebepleri arasındadır.

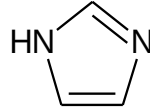
2,6-Bis(benzimidazol-2-il)piridin araştırmalarında karşılaşılan sıkıntılardan bir tanesi ise notasyon problemidir. IUPAC'a göre doğru notasyonlar kullanıldığında 2,2'-piridin-2,6-diilbis(1*H*-benzimidazol) olarak isimlendirilmektedir. Bununla beraber pek çok makalede IUPAC dışı notasyonun yanında birbirinden farklı notasyolara rastlanmıştır. Bu tez de 2,6-bis(benzimidazol-2-il)piridin notasyonu ve kısaltma olarak **Bzimpy** notasyonu kullanılacaktır.

## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

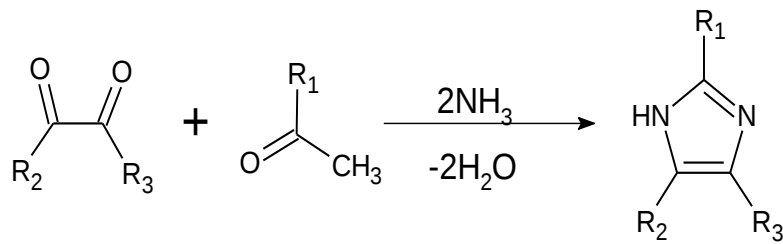
#### 2.1. İmidazol

İmidazol üç karbon ve iki azot atomunu beş üyeli düzlemsel bir hetero-halka içinde bulunduran bir organik bileşiktir.

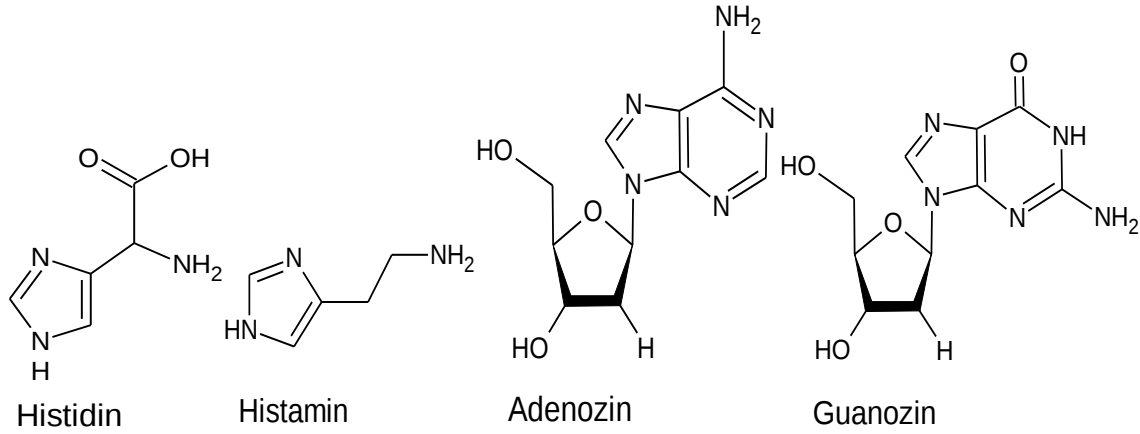


**Şekil 1. İmidazol yapısı.**

IUPAC ismi glioksalindir. Azot atomları halkanın 1 ve 3 konumlarında bulunur. İmidazol ilk kez 1858 yılında Heinrich Debus tarafından sentezlenmiştir. Ancak çeşitli İmidazol türevlerine 1840'larda bile rastlanmaktadır. Heinrich Debus, sentezinde imidazol oluşturmak için amonyak içinde formaldehit ve glioksal kullanmıştır. Bu sentez, göreceli olarak düşük verime neden olmasına rağmen halen C-substitie imidazoller oluşturmak için kullanılmaktadır. İmidazol türevleri olarak adlandırılan tüm imidazoller de 1,3-C<sub>3</sub>N<sub>2</sub> halkası ortak olarak bulunmaktadır ayrıca substitasyon işlemleri sonucu imidazol üzerinden çok farklı özellikte moleküller elde edilebilmektedir. İmidazoller kimya içerisinde alkaloit veya diazol olarak sınıflandırılmaktadır (Debus ve ark., 1858; Zhong, 2009; Casciola ve ark., 1991; Shalini ve ark., 2010).



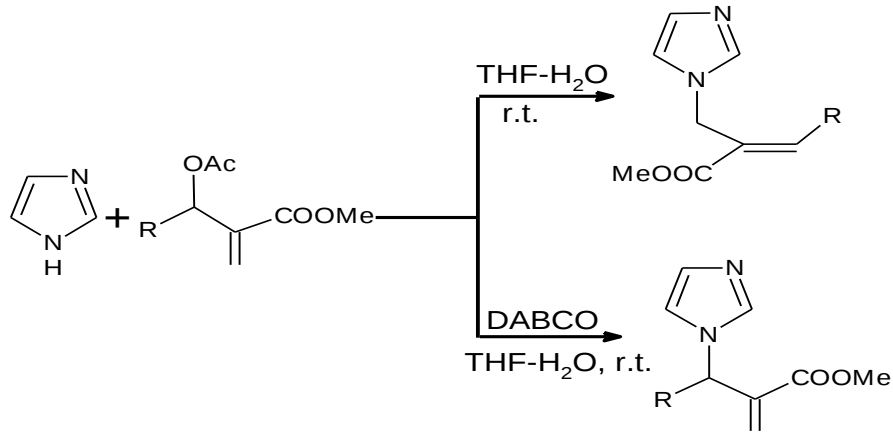
**Şekil 2. Debus imidazol sentezi.**



**Şekil 3. İmidazol içeren bazı bileşikler.**

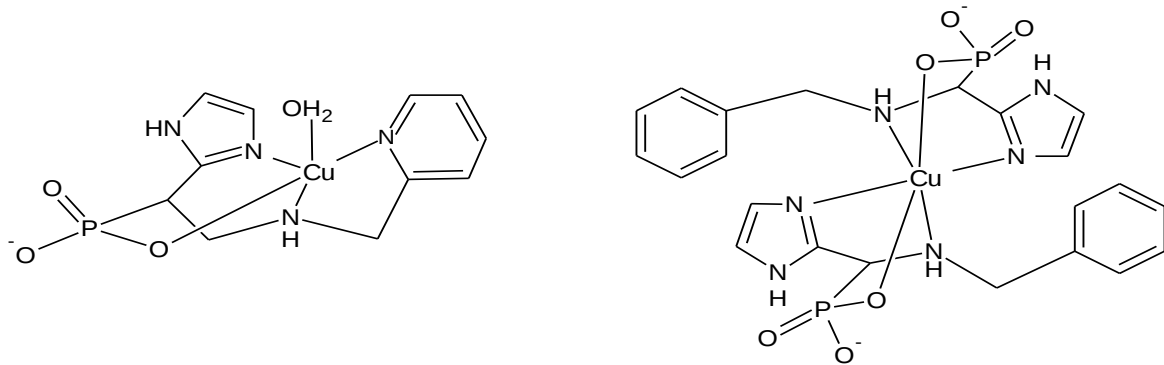
İmidazol ve türevleri N-donor atomları ile çeşitli metaller ile kompleks oluşturabildiği için iyi ligantlardır. Bu yüzden imidazol ve türevleri hetero halkalı sınıfın önemli bir parçası haline gelmiştir. İmidazol ve türevleri iki bitişik nükleofilik konuma sahiptir, sterik ve elektronik özellikleri heterosiklik halkaya yerleştirilen atomlar aracılığıyla değiştirilebilir. Bu yüzden bu tarz ligantlara olan ilgi artmıştır. İmidazol ve türevleri sahip oldukları piridin tipi azot yoluyla metal iyonuna kordine olarak tek dişli ligantlar olarak davranabilmektedirler. Diğer pirol tipi azot (N-H) atomu üzerinden ise rahatlıkla substitasyona uğrayabilmektedir (Katritzky ve Rees, 1984; Tadokoro ve Nakasuji, 2000; Sunatsuki ve ark., 2002; Rowan ve ark., 2006; Fu ve ark., 2007; Higa ve ark., 2007; Mahcura ve ark., 2009; Altaf ve Evans, 2009; Baran ve Linert, 1999; Kabanos ve ark., 1992; Mock ve ark., 2001; Bermejo ve ark., 2000; Buschabaum ve Quitmann, 2003; Munakata ve ark., 1997; Haga, 1983; Mishra ve ark., 2005; Liu ve ark., 2005).

Baylis-Hilman asetatlar'ı ile imidazol, sulu THF çözeltisi içinde herhangi bir ek reaktif olmadan nükleofilik substitasyon reaksiyonu ile N-substitue imidazol türevlerini iyi verimle oluşturmaktadır. Ayrıca Baylis-Hilman asetatlar ile imidazoller, çözelti ortamında üretilen DABCO tuzu ve sulu THF içinde gerçekleşen reaksiyon ile S<sub>N</sub>2 ürünü oluşturmaktadır. Basit işlem presedörü daha yüksek stereoseçicilik ve verimlilik ile imidazol türevlerinin hazırlanması yönüyle, geleneksel yöntemler karşısında oldukça başarılı bir uygulama olmuştur (Li ve ark., 2005).



**Şekil 4. Bazı imidazol türevlerinin hazırlanması.**

N-substitue imidazol-2-il(amino)metilfosfonatlar ile Cu(II) ve Ni(II) metal iyonları arasında gerçekleşen tepkimeler üzerine yapılan çalışmada, imidazol türevlerinin sahip oldukları piridin tipi azot yoluyla metal iyonuna kordine olarak tek dişli ligant özelliği gösterir (Pyrkosz ve ark., 2012).



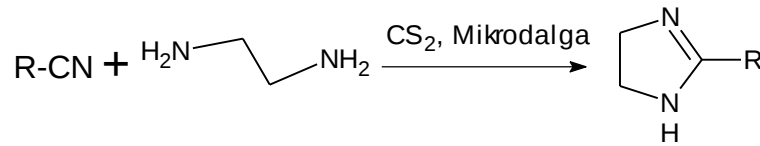
**Sekil 5. Bazı imidazol türevlerinin bakır kompleksleri.**

İmidazol temelli ligant içeren metal kompleksleri sadece zengin koordinasyon kimyası içeriğiyle değil aynı zamanda potansiyel veya tespit edilen uygulama alanları ile de yoğun araştırma konusu olmuştur (Deschamps ve ark., 2005; Szilágyi ve ark., 2006; Várnagy ve ark., 2000; Török ve ark., 1998; Ösz ve ark., 2004). Yapılan araştırmalar da yapısında imidazol ligantı içeren bazı geçiş metal komplekslerinin (özellikle Cu, Fe, Zn) biyolojik sistemler için önemli rol oynadığı görülmüştür (McKee ve ark., 1981; Strothkamp ve Lippard, 1982; Nishida ve ark., 1985; Guss ve ark., 1986). Bazı bis(benzimidazolil)piridin türevleri içeren bakır komplekslerinin, canlı organizmalarda oksijen reaktivitesinin araştırılması için iyi bir model olduğu bilinmektedir (Sorrell ve ark., 1985; Van Rijn ve ark., 1987). Ayrıca, imidazol

halkasının, metaloproteinler içinde önemli bir metal bağlayıcı tür olduğu çeşitli çalışmalarda gösterilmiştir (Conato ve ark., 2002). İmidazol türevleri içeren metal kompleksleri biyomimetik olarak önemlidir (Kargar ve ark., 2011; Moghadam ve ark., 2009). Biyolojik sistemlerle olan bu uyumluluk Mangan (Shuangxi ve ark., 1992), Demir (Linert ve ark., 1994; Carina ve ark., 1998), Kobalt (Shklover ve ark., 1994) ve Rutenyum (Haga ve ark., 1996; Casas ve ark., 2005) gibi geçiş metalleri ile bu ligant tipi üzerine yapılan çalışmalarda gözlemlenmiştir ve bu çalışmalar kordinasyon kimyasının gelişiminde önemli rol oynamaktadır.

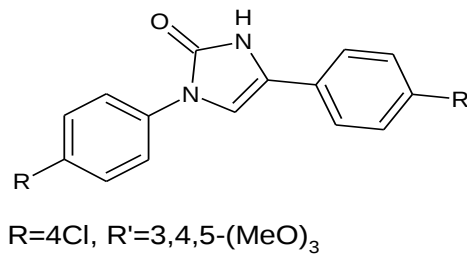
### 2.1.1. İmidazol üzerine yapılan bazı çalışmalar

2006 Yılında yapılan bir çalışmada, mikrodalga radyasyonu altında ve karbon disülfür varlığında, etilendiamin ile alkilsianitlerin tepkimesinden 2-substitue imidazoller sentezlendi. Bu yöntem kullanılarak elde edilen ürünün veriminin yüksek, reaksiyon süresinin az olduğu görülmüştür (Pathan ve ark., 2006).



Şekil 6. 2-Substitue imidazolinlerin sentezi.

2010 Yılında yapılan bir çalışmada, imidazol türevleri sentezlenmiş ve sentezlenen yapıların anti-kanserojen özellikleri incelenmiştir (Baroniya ve ark., 2010).

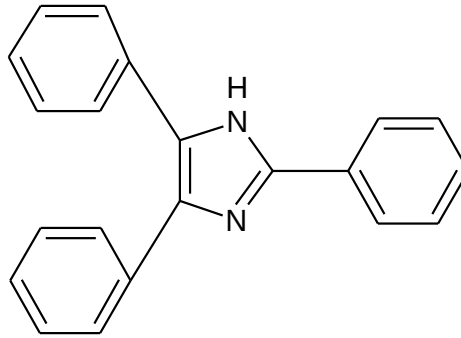


Şekil 7. Baroniya tarafından sentezlenen imidazol türevi.

2011 Yılında yapılan bir çalışmada, sentezlenen imidazol türevleri ve bunların farmakolojik özellikleri üzerine literatür araştırması yapılmakta ve bu araştırmalar sonucunda imidazol kimyası üzerine bilgiler edinilmektedir. Bu bilgiler ışığında imidazol türevlerinin

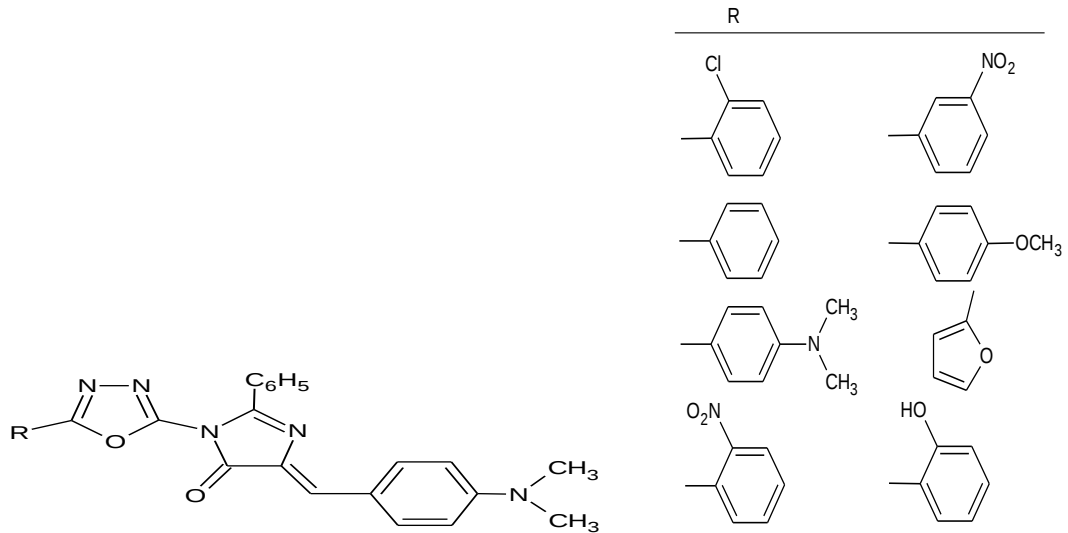
anti-helmitik, anti-kanser, anti-fungal, anti-inflamatuar özellikleri incelenmiş ve bir derleme yayınlanmıştır (Bhatnagar ve ark., 2011).

2000 Yılında yapılan bir çalışmada, ilaç yapımında başlangıç maddesi olarak kullanılması amaçlanan 2, 4, 5 tri fenil imidazol ve dokuz türevinin mutajenik etkileri Ames/Salmonella/Mikrozom test yöntemi ile araştırılmıştır. Test bileşenlerinin özellikle TA98 susunda etkili olduğu belirlenmiş, bağlanan metil ve metoksi gruplarının pozisyonu ile mutajenik etki arasında bir ilişki saptanmıştır (Mercangöz ve Tüylü, 2000).



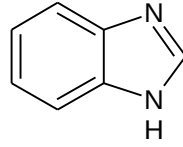
**Şekil 8. Başlangıç maddesi olarak 2,4,5-Trifenil İmidazol.**

2010 Yılında yapılan bir çalışmada, imidazol halkası içeren birkaç bileşik sentezlendi ve bunların anti-helmitik özellikleri test edildi. Sonuçlar incelendiğinde elde edilen bileşiklerin perituma posthuma'ya karşı yüksek aktivite sergilediği görülmüştür (Patel ve ark., 2010).



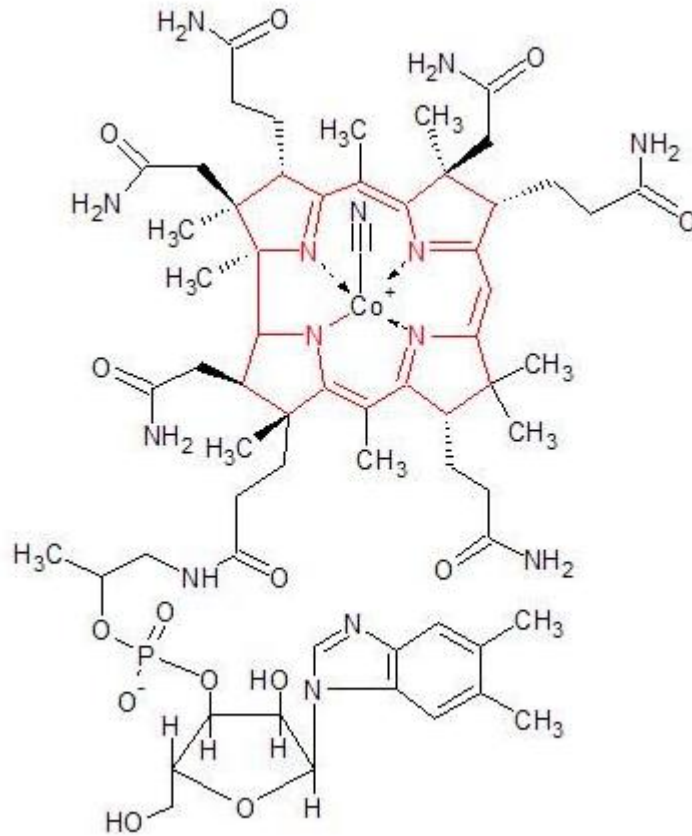
**Şekil 9. Patel tarafından sentezlenen bazı imidazol türevleri.**

## 2.2. Benzimidazol



**Şekil 10. Benzimidazol yapısı.**

Benzimidazol hetero-halkalı aromatik bir bileşiktir. Bu bi-siklik bileşik benzen ve imidazolün birleşmesiyle oluşmaktadır. Doğada en göze çarpan benzimidazol bileşiği B12 vitamininin de kobalt için bir aksiyal konumda ligant olarak hizmet eden N-ribosil-dimetilbenzimidazol dür (Walba ve Isensee., 1961; Barker ve ark., 1960).

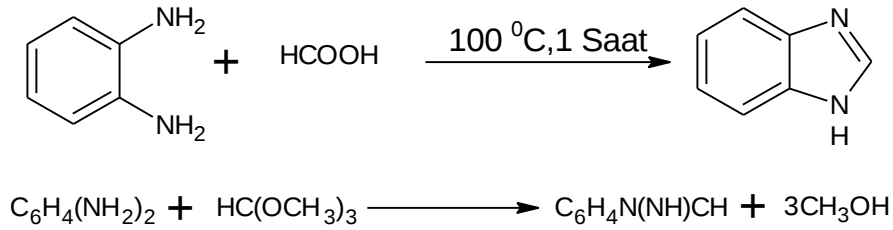


**Şekil 11. B12 yapısı.**

Benzimidazol türevleri ayrıca N-hetero-halkalı karbenler için karbon iskeletleri olarak kullanılmıştır. N-heterohalkalı karben ligantları genellikle bir baz ile bir N,N'-disubstitue

benzimidazolyum tuzunun 2-konumundan deprotonlanması ile hazırlanmaktadır (Jackstell ve ark., 2002; Huynh ve ark., 2005).

Benzimidazol ticari olarak temin edilebilmektedir. Genel sentezi ise formik asit veya eşdeğeri trimetil ortoformat ile *o*-fenilendiaminin kondenzasyonunu içermektedir. Kullanılan karboksilik asidin üzerinde değişiklik yapıldığında genellikle 2-substitue benzimidazoller oluşmaktadır (Wagner ve Millett., 1943). Bu yöntemler dışında benzimidazol sentezi için kullanılan birçok yöntem bulunmaktadır.



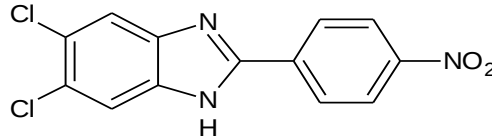
**Şekil 12. Benzimidazol sentezi.**

Benzimidazol içeren bileşikler 1960'lı yıllardan itibaren birçok tedavide kullanılmıştır. Benzimidazol içeren bileşiklerin göstermiş oldukları biyolojik aktivitelerden bazıları; anjiyotensin reseptörleri üzerine antagonist (Bali ve ark., 2005), spazmolitik (Vázquez ve ark., 2006) etkiler, dopamin reseptörleri üzerine antagonist etki (Corbin ve ark., 1998), PARP enzim'ini inhibasyon etkisi (Skalitzky ve ark., 2003; White ve ark., 2004), antiviral (Tonelli ve ark., 2010), topoizomeraz I enzim inhibasyonu etkisi (Alper ve ark., 2003 ; Bailly, 2000), antifungal (Poeta ve ark., 1999; Goodsell ve Goodsell, 1986), antikanser (Refaat, 2010), antimikrobiyal etki (Göker ve ark., 2002; Özden ve ark., 2005; Nofal ve ark., 2002), antiparasitik (Valdez ve ark., 2002), antihemintik (McCracken ve ark., 1990), orta düzeyde in vitro anti-HIV (Akbay ve ark., 2003; Gardiner ve ark., 1995), antitumoral (Novelli ve ark., 1997), antiarjistik (Nakano ve ark., 1999; Fukuda ve ark., 1984), anti oksidant (Alagöz ve ark., 2005; Kilcigil ve ark., 2004) ve analjezik (Mohamed ve ark., 2006), anti-tuberkular (Shingalapuri ve ark., 2009) aktivitelerdir.

Benzimidazol halkasının 1, 2 ve 5 pozisyonlarındaki süstitasyon etkisinin bu yapıların farmakolojik etkileri açısından önemli olduğu rapor edildiğinden beri süstitüe benzimidazoller çeşitli araştırma gruplarının ilgisini çekmiştir (Kilcigil ve Altanlar, 2006; Devereux ve ark., 2004). Son on yılda, geçiş metal kompleksleri ile benzimidazol ve türevleri, oldukça ilgi çeken bir konu haline gelmiştir (Shavaleev ve ark., 2004).

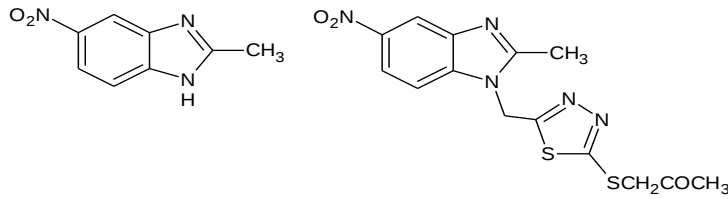
### 2.2.1. Benzimidazol üzerine yapılan bazı çalışmalar

2010 Yılında yapılan bir çalışmada, 76 adet 2-fenilbenzimidazol türevi sentezledi ve bunların RNA ve DNA virüslerine karşı sitotoksikite ve antiviral aktiviteleri değerlendirilmiş. Sentezlenen bileşiklerden, [5,6-dikloro-2-(4-nitrofenil)benzimidazol]'ün referans ilaç olarak kullanılan smycophenolik asit ve 6-azauridin'den daha etkili olduğu ve daha yüksek aktivite gösterdiği bulunmuştur (Tonelli ve ark., 2010).



Şekil 13. [5,6-Dikloro-2-(4-nitrofenil)benzimidazol] yapısı.

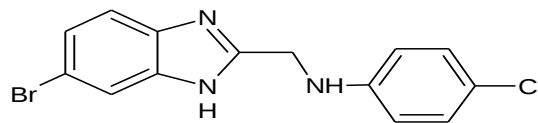
2006 Yılında yapılan bir çalışmada, 2-metil-5(6)-nitro-1*H*-benzimidazol in 1 konumuna farklı yapıların substitüsyon işlemi sonucunda çeşitli hetero halkalı bileşikler elde edildi. Elde edilen bileşiklerin göğüs kanserine karşı antitümör etkisi incelenmiş ve bunların arasından 2 yapının aktif olduğu bulunmuştur (Ramla ve ark., 2006).



Şekil 14. Göğüs kanserine karşı aktif antitümör özelliği gösteren yapılar.

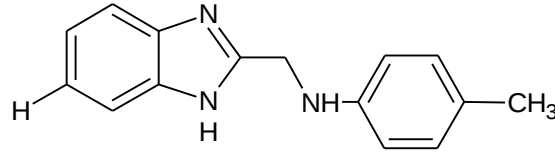
2010 Yılında yapılan bir çalışmada, 2-metilaminobenzimidazol türevleri sentezlenmiş ve sentezlenen bileşiklerin analjezik, antienflamatuar etkinlikleri araştırılmıştır (Achar ve ark., 2010).

Sentezlenen bileşikler nimesulid isimli bir ilaçla karşılaştırıldıklarında aşağıdaki bileşiğin (Şekil 15) güçlü analgesik aktivite gösterdiği görülmüştür.



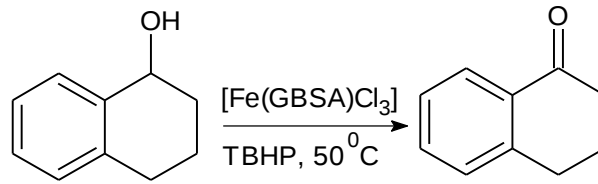
Şekil 15. N-((6-Bromo-1*H*-benzo[d]imidazol-2-il)metil)-4-klorobenzenamin yapısı.

Sentezlenen bileşikler nimesulid isimli bir ilaçla karşılaştırıldığında aşağıdaki bileşiğin güçlü inflamatuvar aktivite gösterdiği görülmüştür.



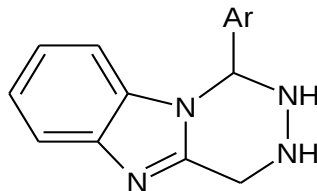
**Şekil 16. N-((1H-benzo[d]imidazol-2-il)metil)benzenamin yapısı.**

2011 Yılında yapılan bir çalışmada, üçdişli N,N'-bis(benzimidazol-2-il-metil)-heksan-1,6-dikarboksiamid (GBSA) ligantı sentezlendi ve dış kaynaklı ligantlar:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ile yeni bir Fe(III) kompleksi oluşturulmuştur. Katalizör olarak  $[\text{Fe}(\text{GBSA})\text{Cl}_3]$  ve oksijen kaynağı olarak TBHP kullanılarak alkollerin katalitik oksidasyonu üzerine çalışıldı. Katalitik aktivitesinin %37-45 olduğu tespit edilmiştir (Ahuja ve Mathur, 2011).



**Şekil 17. Alkol oksidasyonu.**

2012 yılında yapılan bir çalışmada, konum 1 üzerinde aril ve heteroaril grupları taşıyan çeşitli 1,2,3,4-tetrahidro[1,2,4]triazino[4,5-a]benzimidazoller sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler laboratuvar ortamında MCF7 hücre hatları üzerinde test edilmiştir. Test bileşiklerinin bazılarının güçlü antitümör aktivite gösterdiği gözlemlenmiştir. Özellikle; [1-(2-klorofenil)] türevi'nin güçlü antitümör özellik gösterdiği bulunmuştur (El-Nassan, 2012).

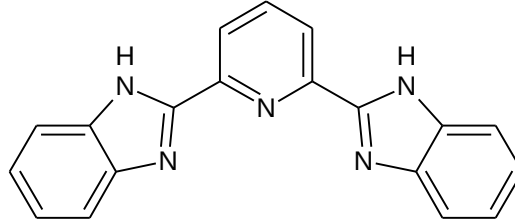


Ar= Fenil, Substitute fenil, Heteroaril

**Şekil 18. 1,2,3,4-Tetrahidro[1,2,4]triazino[4,5-a]benzimidazol türevlerinin yapısı.**

Bu bileşikler ile yapılan başarılı çalışmalar, yeni biyolojik aktif türler elde etmek için yapılacak araştırmalara neden olmuştur.

### 2.3. 2,6-Bis(benzimidazol-2-il)piridin (Bzimpy)

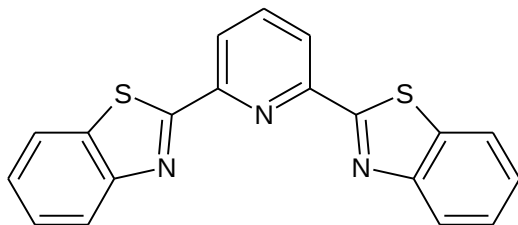


Şekil 19. Bzimpy yapısı.

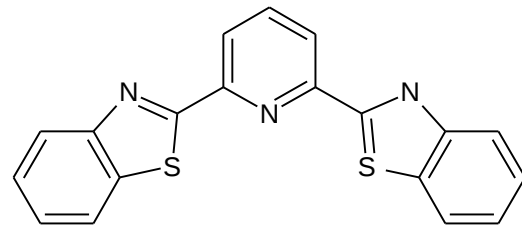
Piridin, benzimidazol, imidazol v.b. aromatik halka içeren bileşiklere atıfta bulunma sayısı fazla, literatür verileri ise boldur. Bununla beraber bir benzimidazol türevi olan ve aynı zaman da üç dişli N-donor ligantların bir sınıfı olan 2,6-bis(benzimidazol-2-il)piridin (bzimpy) içeren bileşikler ile ilgili yoğun bir çalışma görülmemektedir.

Bzimpy ve türevleri, genellikle üç dişli ligantlar olarak davranmakta ve bulundukları yapılara geniş kordinasyon olanakları sağlamaktadırlar (Petoud ve ark., 1997).

Bzimpy ve türevleri, aynı merkez atomu ve aynı liganta sahip olduğu halde içerdiği karışık iyonla bağlı olarak farklı metal ligant molar oranı sergileyebilirler. Örneğin; 2002 yılında, yapılan bir çalışmada Bzimpy ile benzer kordinasyon özelliklerine sahip Bzipy nin Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Fe(III) geçiş metal kompleksleri sentezlenmiş ve bu yapıların spektral verileri üzerine çalışılmıştır. Yapılan çalışmada aynı metal ve aynı liganta sahip olan yapıların karşı iyonla bağlı olarak farklı metal ligant molar oranı sergilediği gözlemlenmiştir (Boca ve ark., 2002).



N-N-N konformasyonu



S-N-S konformasyonu

Şekil 20. 2,6-Bis(benzitizol-2-il)piridin in iki izomerinin yapısal gösterimi.

Bzimpy ve türevlerinin bazı kompleksleri çözelti içinde sergilediği spin crossover davranışını katı halde de sergilemektedir (Addison ve ark., 1987; Boca ve ark., 1998; Boca ve ark., 2001; Linert ve ark. 1994).

Bzimpy ve türevlerini farklı uygulamalarda kullanılmak için sodyum hidrür gibi kuvvetli bir bazın varlığında benzimidazol grubunun azot atomu üzerinden kolaylıkla substitüsyona uğrayabilmektedir. Bu nedenle bzimpy ligantlarının sentetik modifikasyonları göreceli olarak kolay olmaktadır. Gerçekleştirilen substitüsyon işlemi var olan özelliklerde önemli değişikliğe sebep olması nedeniyle uygulama anlamında çok yönlülüğe sahiptir (Enamullah ve ark., 1995).

Bzimpy ve türevleri, biyokimya (Vaidyanathan ve Nair, 2005), elektrokimya (Ruile ve ark., 1997; Terada ve ark., 2008), araba endüstrisi, katalitik özellikler (Cho ve ark., 2006), polimer kimyası (Renz ve ark., 1999) ve lantinit ve aktinitlerin ayrılması (Drew ve ark., 2004) gibi birçok disiplinler arası ilişkiyi sağlamaktadır.

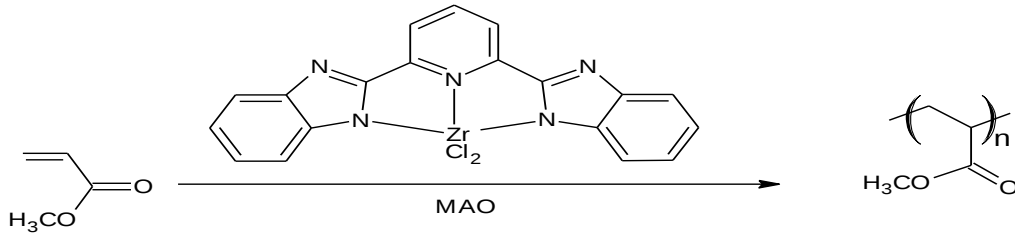
Bzimpy ve türevlerinin oluşturduğu komplekslerin manyetik ve diğer özellikleri hakkında ki literatür verileri çoğu zaman eksik ve tartışmalı bilgilerdir. Bu nedenle bu bilgilerin daha fazla revize edilmesi gerekmektedir (Linert ve ark., 1994; Strauss ve ark., 1993), (Harvey ve ark., 2003; Yue ve ark., 2006).

Bzimpy ve türevleri üzerine son yıllarda yapılan çalışmalarda özellikle Cu (Haneda ve ark., 2009; Rodionov ve ark., 2007), Pd (Done ve ark., 2000; Haneda ve ark., 2007), Fe (Strauss ve ark., 1993) ve Ru (Günnaz, 2007; Günnaz ve ark., 2011; Dayan ve ark., 2012a; Dayan ve ark., 2012b) kompleksleri ile birlikte bu ligantların iyi katalitik aktivite gösterdiği görülmektedir.

### 2.3.1. Bzimpy üzerine yapılan çalışmalar

1981 Yılında yapılan bir çalışmada, karboksilik asitler ve *o*-fenilendiamin'in tepkimesiyle oluşan bifonksiyonel nükleofiller ile bifonksiyonel alkil halajenürlerin reaksiyon sonuçları açıklanmıştır. Bzimpy nin oldukça kullanışlı bir üç dişli ligant olduğu ilk kez bu çalışmada rapor edilmiştir (Addison ve Burke, 1981).

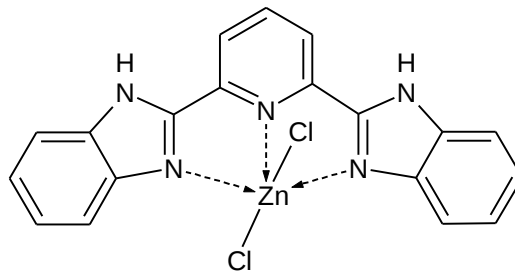
2006 Yılında, yapılan çalışmada, Bzimpy ligantının bir bianyonik formunu içeren metallosen olmayan Zr(IV) kompleksi sentezlenmiştir. Bu Zr kompleksi MAO (metilaluminoksan) varlığında kordinasyon polimerizasyonu yoluyla metil akrilat'ın polimerizasyonu için aktif katalizör olduğu görülmüştür (Cho ve ark., 2006).



**Şekil 21. Metil akrilat polarizasyonu.**

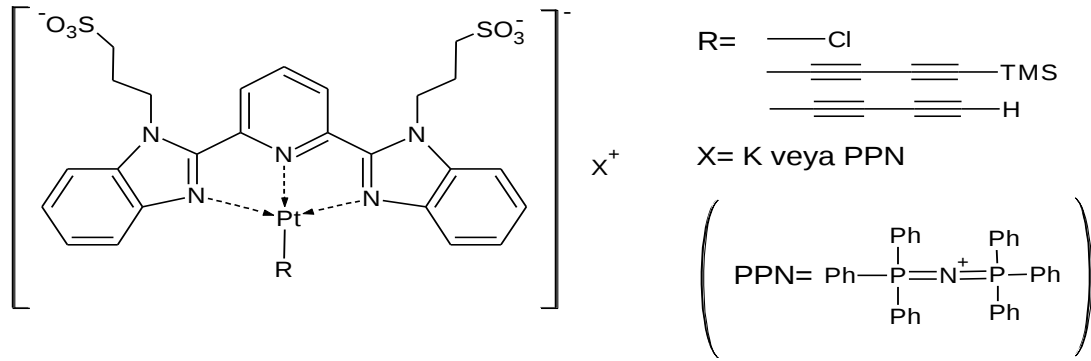
2004 Yılında yapılan bir çalışmada, üç dişli benzimidazol, benzaksazol ve benzotiazol ligantları kullanarak aktinit ve lantinitlerin ayrılması üzerine çalışılmıştır. Yapılan bu çalışmada Bzimpy temelli ligantlara da yer verilmiştir. Aktinit/lantinit ayırma işlemlerinde kullanılan diğer üç dişli ligantlar ile karşılaştırma için ligantların elektronik özelliklerinin değerlendirilmesinde kuantum matamatiksel hesaplamalar kullanılmıştır (Drew ve ark., 2004).

2007 Yılında yapılan bir çalışmada, Bzimpy ligantı ile Fe(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinin sentez ve karakterizasyon işlemlerinin yanı sıra sentezlenen yapıların anti mikrobiyal aktiviteleri de incelenmiştir. Bzimpy (L) ligantı ve kompleksler  $[M(L)Cl_2]$  (M: Zn, Cd, Hg) ve  $[Fe(L)_2](ClO_4)_2$  sentezlenmiştir. Antimikrobiyal aktiviteleri 10 bakteri türüne karşı incelendi ve elde edilen sonuçlar gentamisin ile karşılaştırılmıştır. Antifungal aktiviteleri ise Candida albicans, Kluyveromyces fragilis, Rhodotorula rubra, Debaryomyces hansenii, Hanseniaspora guilliermondii için test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar nistatin, ketakonazol ve klotrimazol gibi antifungal maddeler ile karşılaştırılmıştır. Çoğu durumda test edilen bileşikler ya daha etkin aktivite sergilemiş ya da referans olarak olumlu sonuçlar vermiştir. Ayrıca bu çalışmada buzağı timus DNA sına, çinko ve civanın biyolojik olarak en aktif iki bileşiğinin bağlanması da absorpsiyon spektrumları tarafından incelenmiştir (Aghatabay ve ark., 2007).



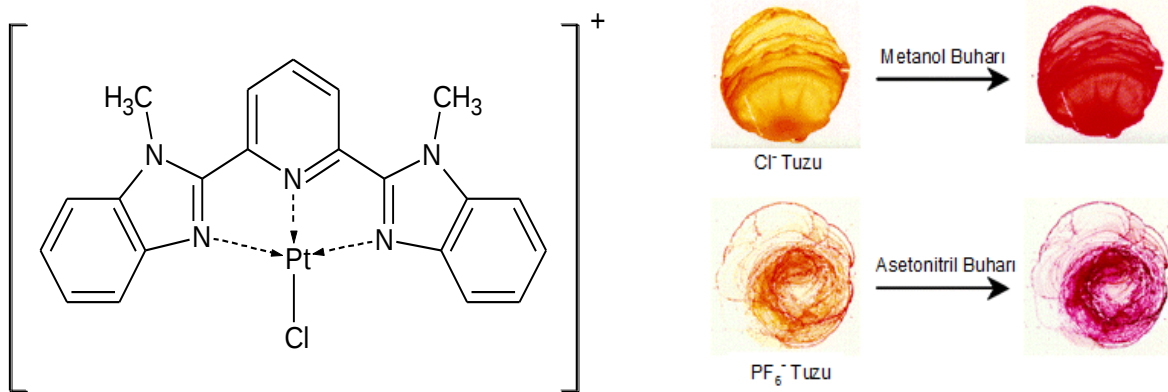
**Şekil 22.  $[Zn(L)Cl_2]$  Yapısı.**

2011 Yılında yapılan bir çalışmada, amfifilik ve anyonik platin(II) bzimpy kompleksleri üzerinde Pt---Pt ve  $\pi$ - $\pi$  istiflenme etkileşimleri yoluyla su içindeki agregasyon incelenmiştir (Po ve ark., 2011).



**Şekil 23. Amfifilik ve anyonik platin(II) bzimpy bileşiğinin yapısı.**

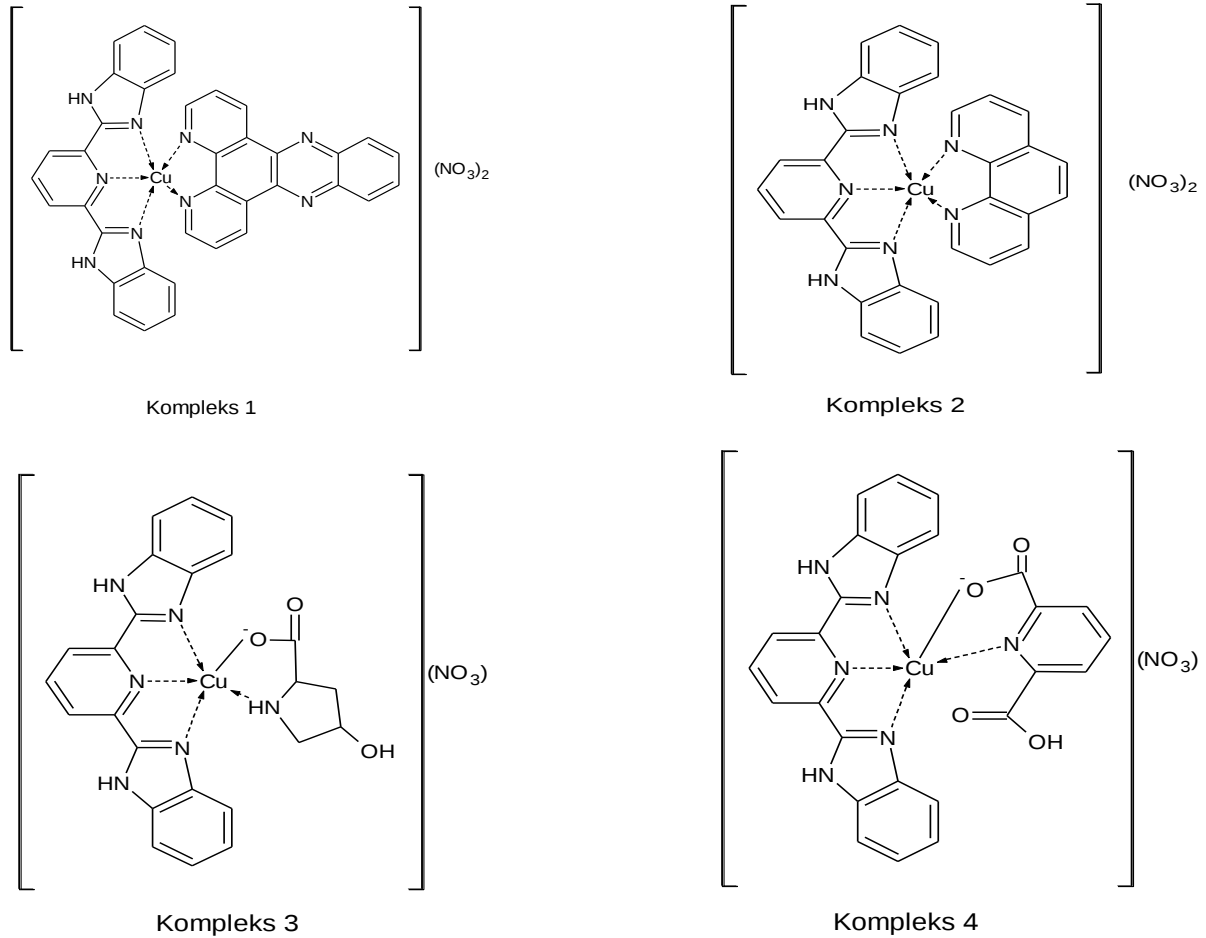
2004 Yılında yapılan bir çalışmada, Pt(II) nin vapokromik tuzları üzerine çalışılmıştır.  $\text{Pt}(\text{Me}_2\text{bzimpy})\text{Cl}^+$  [ $\text{Me}_2\text{bzimpy}$  = 2,6-bis(N-metilbenzimidazol-2-il)piridin] nin tuzları bazı uçucu organik bileşiklere maruz kaldığında geri dönüşümlü renk değişimi sağlayan vapakromik maddeler olduğu bulunmuştur.  $\text{Pt}(\text{Me}_2\text{bzimpy})\text{Cl}$  nin klorür ve hekzaflorofosfat tuzları lüminesans özelliği sergilemektedir. Katı halde her ikisinde uçucu organik bileşikler varlığında renk ve emisyonunda belirgin ve geri dönüşümlü değişikliklere uğrayan vapokromik maddelerdir. Klorür tuzu; metanol, kloroform, etanol ve asetonitril buharlarına maruz kaldığında saniyeler içinde sarıdan kırmızıya belirgin bir renk değişimi geçirerek cevap verirken, hekzaflorofosfat tuzu; asetonitril buharına sarıdan mora değişerek seçici olarak cevap vermektedir. Her iki tuz için de örnekler birkaç dakika için ısıtmada kalarak veya birkaç gün için hava buharına maruz kalarak orijinal rengine geri döndüğü gözlemlenmiştir (Grove ve ark., 2004).



**Şekil 24.  $\text{Pt}(\text{Me}_2\text{bzimpy})\text{Cl}^+$  Yapısı.**

2012 Yılında yapılan bir çalışmada,  $[\text{CuLX}]$  bileşimine sahip 4 bakır kompleksi sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.  $[\text{CuLL1}](\text{NO}_3)_2$  {1},  $[\text{CuLL2}](\text{NO}_3)_2$  {2},  $[\text{CuLL3}](\text{NO}_3)$  {3},  $[\text{CuLL4}](\text{NO}_3)$  {4}. [L: Bzimpy ve X: dipiridofenazin (L1), 1,10-

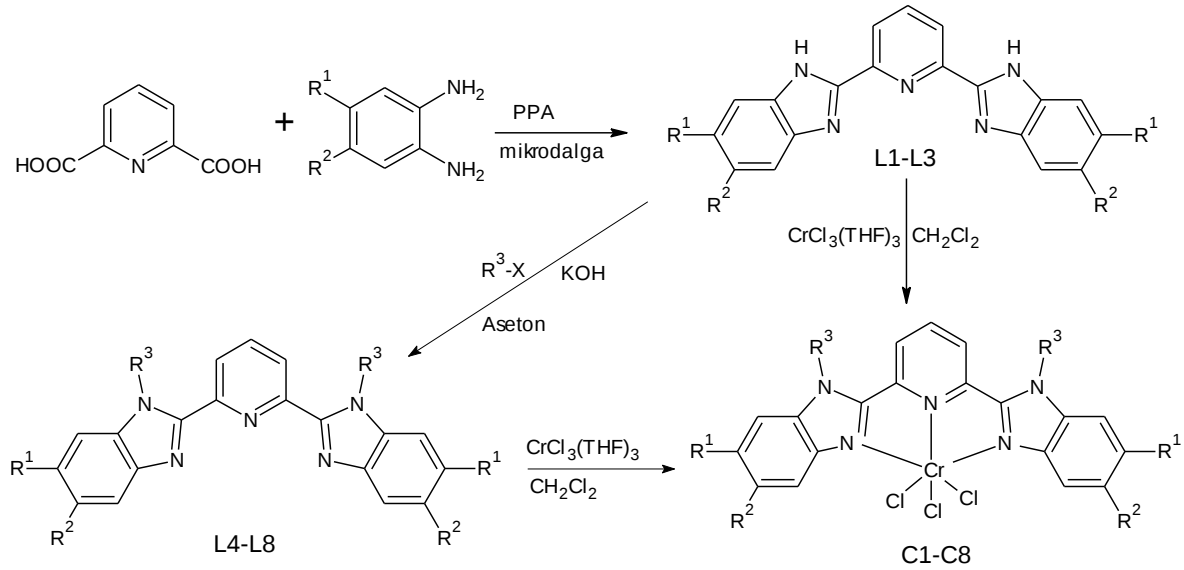
fenantrolin (L2), hidroksipiridin (L3) ve 2,6-piridin dikarboksilik asit (4)]. Bu 4 kompleksin DNA bağlanma özellikleri spektroskopik yöntemler ve vizikozite ölçümleri tarafından ölçülmüştür. Bakır(II) komplekslerinin DNA dan ayrılma çalışmaları da aynı zamanda bu çalışmada rapor edilmiştir. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki bu kompleksler DNA ya güçlü bağlanma özelliğine sahip olduğu (1 numaralı kompleks tüm komplekslere nazaran DNA ya daha güçlü bir şekilde bağlanma özelliğine sahiptir). 1, 2 ve 3 kompleksleri redoks kimyası yoluyla DNA dan ayrılması ise bu komplekslerin nükleaz aktivite gösterdiğini de kanıtlamıştır (Sunita ve ark., 2012).



**Şekil 25. [CuLX] Yapısına sahip sentezlenen 4 bakır kompleksi.**

2006 Yılında yapılan bir çalışmada, Bzimp y krom klorürler üzerine sentez, X-ışınları yapısal analiz, elemental analiz ve IR spektroskopisi tarafından karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Metilaluminoksan (MAO) kokatalizör olarak görev aldığı nda krom kompleksleri etilen oligometizasyonu ve polimerizasyonu için yüksek aktivite sergilediği gözlemlenmiştir. Çalışılan krom kompleksleri Dietilalüminyum klorür ( $Et_2AlCl$ ) varlığında

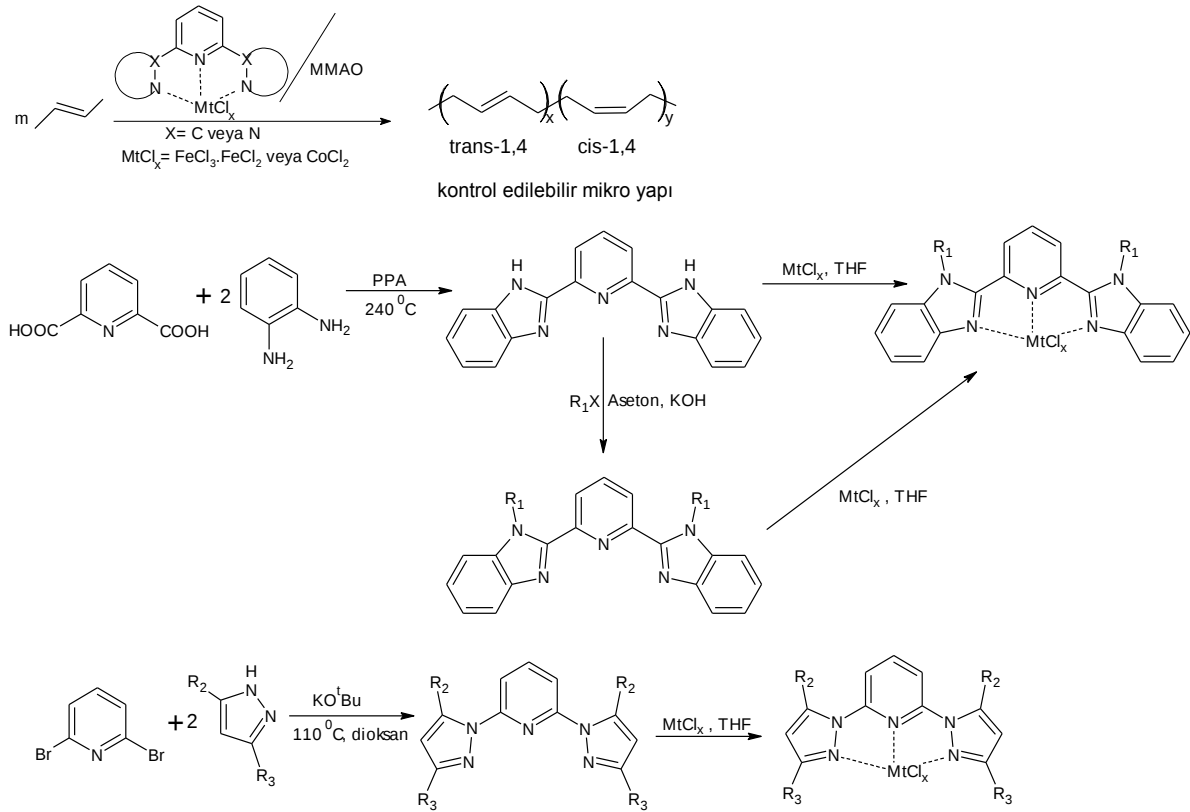
etilen polimerizasyonu ve yüksek molekül ağırlıklı lineer polietilen üretimi için orta düzeyde aktivite sergilediği gözlemlenmiştir (Zhang ve ark., 2006).



| Kompleksler    | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> | C <sub>8</sub>     |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
| R <sup>1</sup> | H              | Me             | Me             | H              | Me             | Me             | Me             | Me                 |
| R <sup>2</sup> | H              | H              | Me             | H              | H              | Me             | Me             | Me                 |
| R <sup>3</sup> | H              | H              | H              | Me             | Me             | Me             | Et             | CH <sub>2</sub> Ph |

**Şekil 26. Bzimpy türevlerinin L1-L8 ve Krom komplekslerinin C1-C8 sentezi.**

2012 Yılında yapılan bir çalışmada, 2,6-bis(pirazol)piridin ligantı ve 2,6-bis(benzimidazolil)piridil taşıyan Fe(III), Fe(II) ve Co(II) klorürlerin sentezi, karakterizasyonu ve bütadien polimerizasyonu üzerine çalışılmıştır. Nötr N,N,N-üç dişli ligant içeren 17 adet Fe(III), Fe(II) ve Co(II) kompleksi; Bzimpy, 2,6-bis(1'-etilbenzimidazol-2'-il)piridin; 2,6-bis(1'-benzilbenzimidazol-2'-il)piridin; 2,6-bis(pirazol)piridin; 2,6-bis(3-metilpirazol)piridine veya 2,6-bis(3,5-dimetilpirazol)piridin ligantları tarafından muamele edilen metal klorürlerden sentezlenmiş ve karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bütün kompleksler oda sıcaklığında toluen içinde kokatalizör varlığında 1,3-bütadien polimerizasyonu için katalizör olarak değerlendirilmiştir. Oluşan katalizör sistemleri yüksek cis-1,4 (%96.8) den, yüksek trans-1,4 (%91.2)e metal merkezi ve liganta bağlı olarak değişebilen çok yönlü seçicilik gösterdiği gözlemlenmiş ve kontrol edilebilir mikro yapıya sahip polibütadien elde edilmiştir. (Gong, 2012).



**Şekil 27. Kontrol edilebilir mikro yapıya sahip polibütadien eldesi ve katalizör sentezi.**

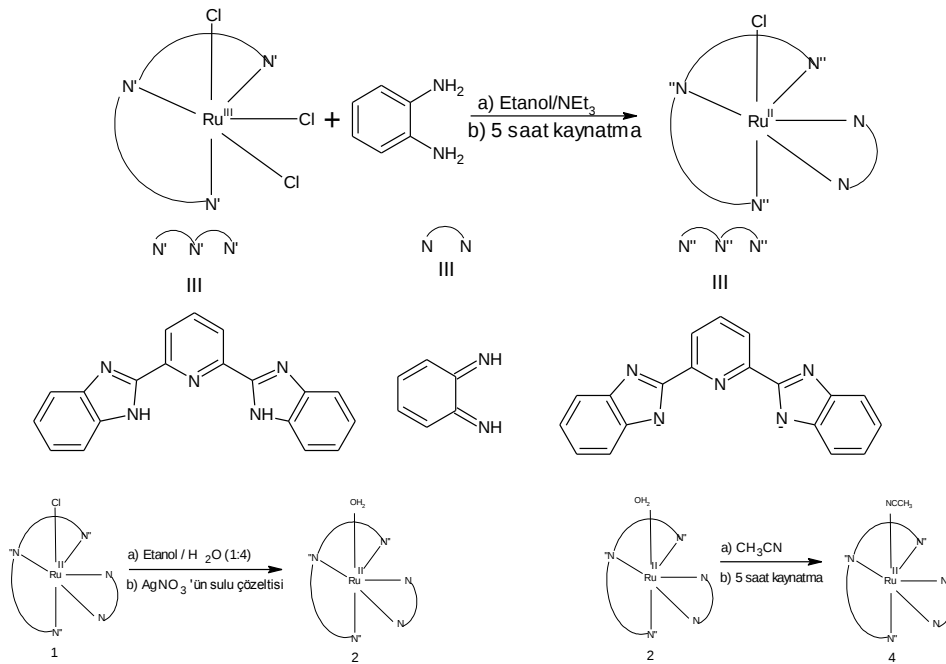
2011 Yılında yapılan bir çalışmada, üç adet  $\{[CuL(2-fca)(CH_3OH)]ClO_4 \cdot CH_3OH$  (1);  $[CuL(m-nba)(CH_3OH)]ClO_4$  (2);  $[CuL(pic)(ClO_4)] \cdot CH_3OH$  (3)} Cu(II) kompleksi sentezlenmiş ve karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. {L= Bzimpy ; 2-fca= 2-furoik asit anyonu; m-nba= m-nitrobenzoik asit anyonu; pic= pikolonik asit anyonu}. Cu(II) {1 ve 2 yapıları için}, L'nin 3 azotu, 1 karboksilat oksijeni ve 1 metanol ile koordinasyon küresinin içinde bozulmuş kare piramit  $N_3O_2$  yapısını oluşturduğu; Cu(II) {3 yapısı} L'nin 3 azotu ile pikolinat'ın sahip olduğu 1 azot ve 1 oksijen ve perklorat ın sahip olduğu 1 oksijen bozulmuş oktahedral geometriyi oluşturduğu bu çalışmada belirtilmiştir. Bzimpy ile Cu(II) komplekslerinin özellikleri yapısı ve sentezleri incelenmiştir (Nie ve ark., 2011).

2011 Yılında yapılan bir çalışmada, Cu(II)-2,6-bis(2-benzimidazol-il)piridin kompleksleri ile stringent alarmone ve pirofosfat'ın selektif florometrik tayini üzerine çalışılmıştır. Pirofosfat (PPi) önemli biyolojik fonksiyonlara sahiptir ve organizmalarda anabolizma ve biyoenerji süreçlerinin birçoğunda önemli rol oynamaktadır bu yüzden bu yapıların tespiti oldukça önemlidir. Bu çalışmada 2,6-bis(2-benzimidazol-il)piridin (bzimpy) in bir Cu(II) kompleksi ile PPi için selektif florometrik tayin metodu geliştirilmiş ve daha sonra bu metod bakteriyel alarmone ppGpp tespiti için de uygulanmış ve bbimp tek basamakta kolaylıkla sentezlenmiştir. Ayrıca Bzimpy-Cu<sup>2+</sup> kompleksi ile PPi için bir

floresans algılama metodu geliştirilmiştir {turn-on detection floresans metodu}. Bu yöntem diğer anyonlara karşı da PPI için iyi seçiciliğe sahip olduğu bulunmuştur. Bakteriyel alarmone ppGpp tespiti için bzimpy-Cu<sup>2+</sup> kompleksi uygulanmıştır (Zhao ve Huang, 2011).

### 2.3.2. Ru-Bzimpy üzerine yapılan çalışmalar

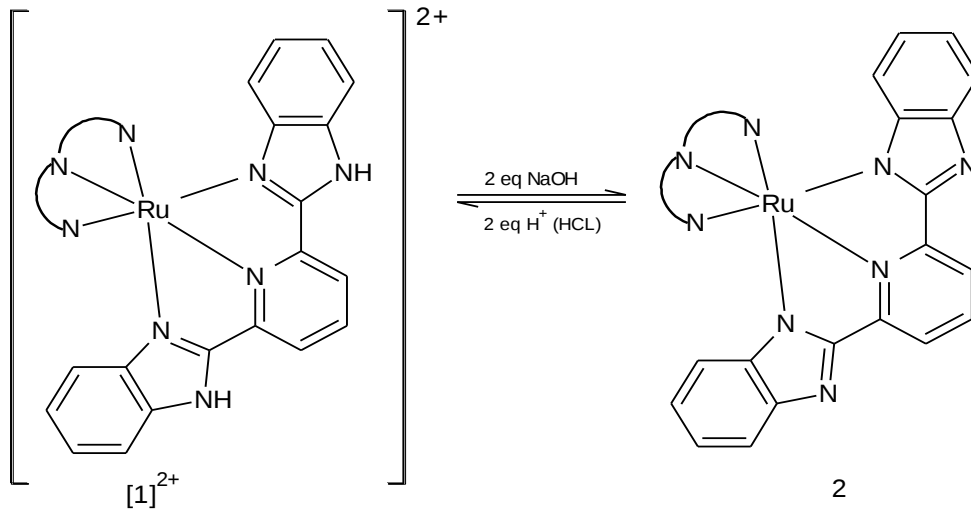
2010 Yılında yapılan bir çalışmada, [Ru<sup>II</sup>(bbp)(L)(Cl)] (1), [Ru<sup>II</sup>(bbp)(L)(H<sub>2</sub>O)] (2) ve [Ru<sup>II</sup>(bbp)(L)(DMSO)] (3) { bbp= 2,6-bis(benzimidazol-2-il)piridin, L= o-iminokinon } rutenyum kompleksleri [Ru<sup>III</sup>(bbp)Cl<sub>3</sub>] den başlayarak aşamalı bir şekilde sentezlenmiştir. Kompleks 2 üzerine uygulanan, [Ru<sup>II</sup>(bbp)(L)(CH<sub>3</sub>CN)] (4) şeklinde sonuçlanan asetonytril içinde kaynatma işlemi öncekilerden farklı bir yöntemle hazırlanmıştır. 1, 2 ve 3 komplekslerinin yapısal, spektral ve elektrokimyasal özellikleri kompleks 4 ile kıyaslanmıştır (Singh ve Mondal, 2010).



Şekil 28. Sentezlenen Ru(II) kompleksleri ve kullanılan ligantlar.

2008 Yılında yapılan bir çalışmada, üç dişli 2,6-bis(benzimidazol-2-il)piridin (LH<sub>2</sub>) ile rutenyum monoterpiridin kompleksleri [Ru(trpy)(LH<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> {[1]<sup>2+</sup>} ve [Ru(trpy)(L<sup>2-</sup>)] {2} ; { trpy= 2,2':6',2''-terpiridin} sentezlenmiştir. {[1]<sup>2+</sup>} ve {2} kompleksleri sırasıyla 475 ve 509 nm civarlarında güçlü MLCT bant sergilemiştir. Bu durumun çözelti pH'ına bağlı olduğu bulunmuştur. {2} nin oluşumuna yol açan {[1]<sup>2+</sup>} içinde ki LH<sub>2</sub> nin benzimidazol

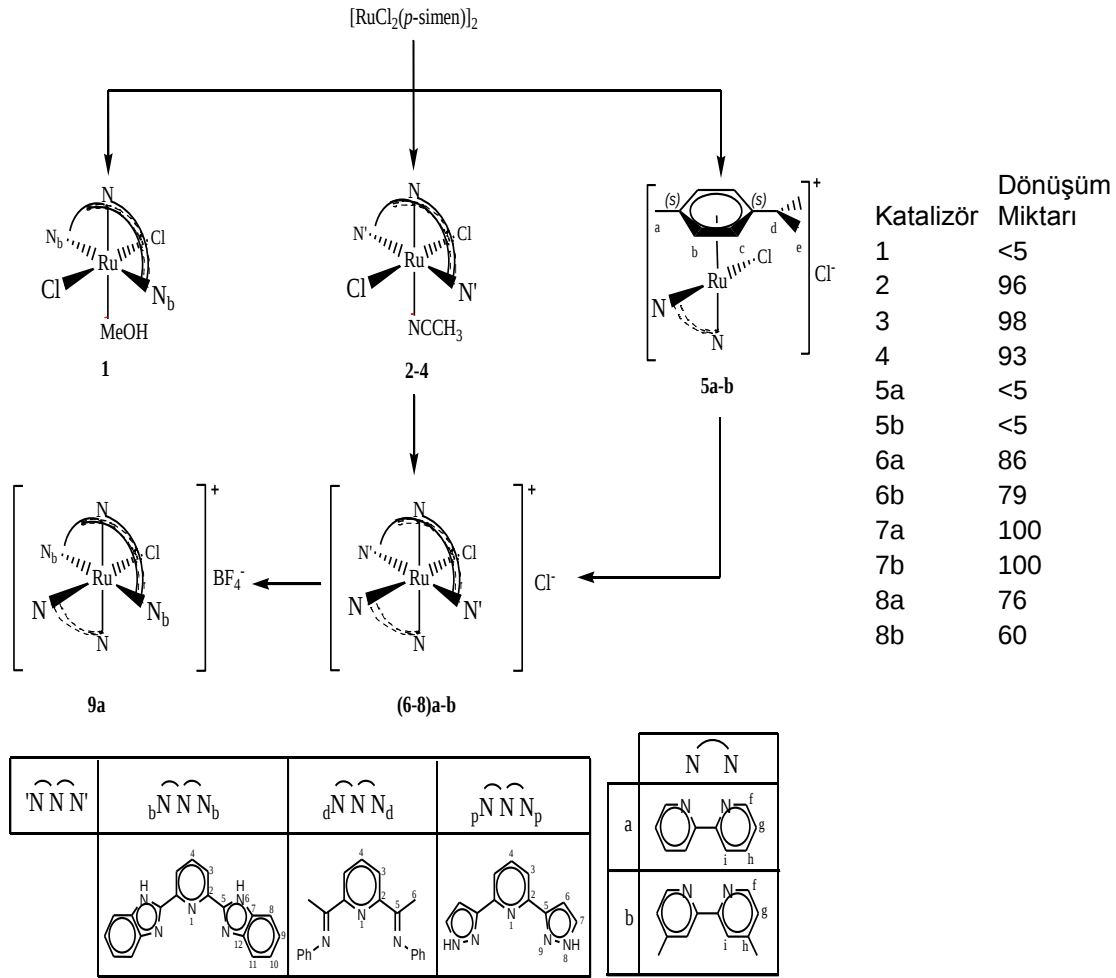
parçacığındaki N-H protonlarının ayrışması UV-Vis spektroskopisi ve redoks özellikleri yoluyla incelenmiştir (Singh ve ark., 2008).



**Şekil 29.  $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{LH}_2)]^{2+}$  ve  $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{L}^{2-})]$  Komplekslerinin yapısı.**

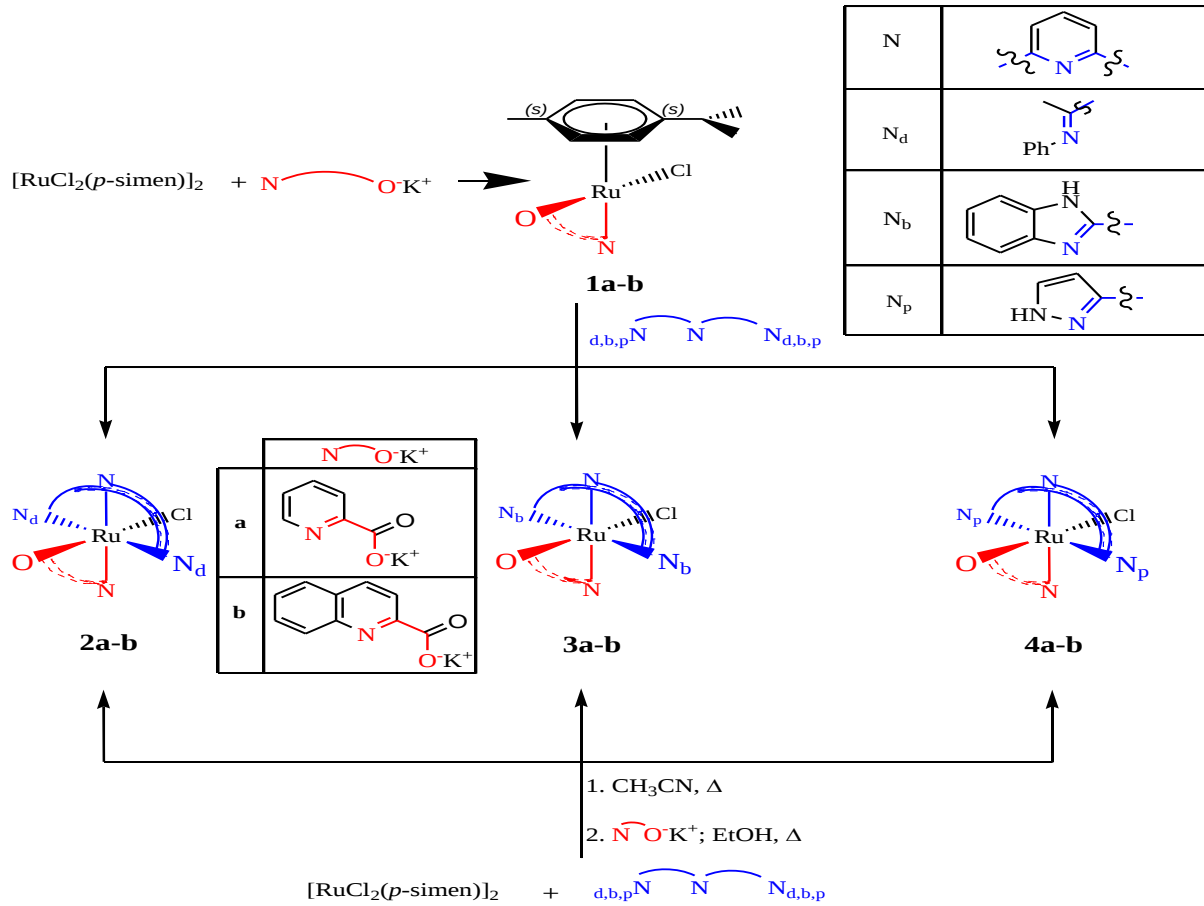
2002 Yılında yapılan bir çalışmada, bazı rutenyum komplekslerinin sentez-karakterizasyon ve DNA ya bağlanmaları ile ilgili bir çalışma yayınlanmıştır.  $[\text{Ru}(\text{bzimpy})_2]\text{Cl}_2$ , Bzimpy den sentezlendi ve yapının karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Emme titrasyonu ve termal denatürasyonu deneyleri kompleksin orta düzeyde DNA'ya bağlanma gücüne sahip olduğunu, vizikozite ölçümleri bağlanma türünün yüzeye bağlanma olabileceğini göstermiştir. Floresans çalışmalarında ise DNA'nın artan konsantrasyonları ile kompleksin floresans yoğunluğunun azaldığı gözlemlenmiştir (Vaidyanathan ve Nair, 2002).

2012 Yılında yapılan bir çalışmada,  $[\text{RuCl}_2(\text{NNN})(\text{L})]$ ,  $[\text{Ru}(p\text{-simen})(\text{NN})\text{Cl}]\text{Cl}$ ,  $[\text{Ru}(\text{NNN})(\text{NN})\text{Cl}]\text{Cl}$ ,  $[\text{Ru}(\text{NNN})(\text{NN})\text{Cl}]\text{BF}_4$  yapısında ki bileşikler  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$  dimeri, NNN üç dişli ligantları ve NN iki dişli ligantları ile oluşturuldu. Bileşikler elemental analiz, IR ve NMR ile karakterize edildi. Ru(II) kompleksleri (1-8), 82 °C da KOH bazı varlığında hidrojen kaynağı olarak 2-propanol kullanılarak ketonların ikincil alkollere transfer hidrojenasyonu için katalizör olarak kullanıldı. Bu çalışmada transfer hidrojenasyon reaksiyonlarının hızlarının, yan ligantlara ve NNN üç dişli ligantlarına bağlı olduğu gözlemlenmiştir (Dayan ve ark., 2012a).



**Şekil 30. NNN ve NN Ligantlarının numaralandırılması Ru(II) komplekslerinin sentezi (1–9) ve asetofenonun transfer hidrojenasyonu için Ru(II) komplekslerinden elde edilen dönüşümler (asetofenonun transfer hidrojenasyonu 82 °C, 1 saat, 2-propanol (4 mL), [Ru:KOH:Substrat] [1:10:100]).**

2012 Yılında yapılan bir çalışmada  $[(p\text{-simen})\text{RuCl}_2]_2$  ile  $\text{K}[\text{NO}]$  nun reaksiyonu sonucu  $[(p\text{-simen})\text{RuCl}(\text{NO})]$  (1a–b) tipinde 2 adet kompleks elde edildi ve bu komplekslerden yola çıkarak  $[\text{RuCl}(\text{NNN})(\text{NO})]$  tipi kompleksler oluşturmak için piridin-bazlı triamine ligantları (NNN) kullanıldı. Elde edilen kompleksler (1–4), baz olarak KOH ve hidrojen kaynağı olarak 2-propanol kullanılarak 82 °C ta asetofenon türevlerinin ikincil alkollere transfer hidrojenasyonu üzerine olarak denendi. 82 °C da, 2-propanol (4 mL), 1 mmol substrat, 0.1 mmol KOH ve 0.01 mmol Ru(II) kompleksinin varlığında oksijenli ortamda 1 saat te en yüksek katalitik aktiviteler 3a kompleksinde elde edilmiştir (Dayan ve ark., 2012b).



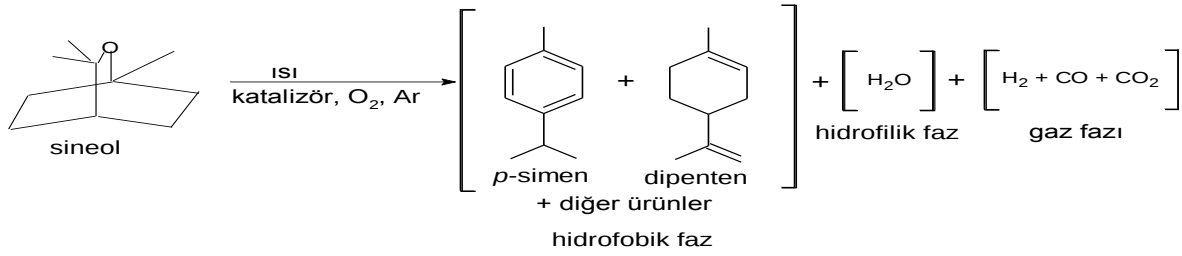
Şekil 31. Ru(II) Komplekslerinin (1-4) sentezi.

## 2.4. $\eta^6$ - Aren Rutenyum(II) Kompleksleri

Rutenyum(II)  $\eta^6$ -arene kompleksleri üzerine yapılan bir çok çalışmaya literatürde rastlanmıştır (Wolf ve ark., 2008; Hannedouche ve ark., 2004; Qiu ve ark., 2006; Cannivet ve ark., 2005). Ayrıca Rutenyum(II)  $\eta^6$ -arene kompleksleri transfer hidrojenasyonu (Noyori ve Hashiguchi, 1997), Diels-Alder reaksiyonları (Davies ve ark., 1997), Olefin metatezi (Dias ve Grubbs, 1998), olefin siklopropanlaması (Simal ve ark., 1998) ve atom transferi radikal polimerizasyonu (Simal ve ark., 1999) gibi bir çok alanda da katalitik aktivite göstermektedir.

Simen yada *p*-simen doğal olarak ortaya çıkan aromatik ve organik bir bileşiktir ve bir monoterpen ile ilişkili hidrokarbon olarak sınıflandırılır. Yapısında benzen halkasına para-konumunda bir metil grubu ve izopropil grubu bulunur. Simen esansiyel yağların bir parçasıdır. Kekik ve kimyon yağında bulunur (Altundağ ve Aslım, 2005; Li ve Jiang, 2004).

2011 yılın da, Eucalyptus atıklarının buhar destilasyonu yoluyla elde edilen 1,8-sineol ün konversiyon işlemiyle *p*-simen dönüşümü çalışıldı. Hem alimüna hemde alimüna üzerindeki paladyum bu süreçte aktif katalizör olarak kullanılmıştır (Leita ve ark., 2011).

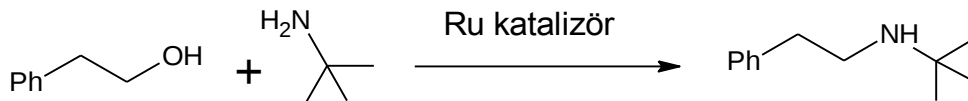


**Şekil 32. *p*-Simen dönüşümü.**

(*p*-Simen)rutenyum diklorür dimeri,  $[(p\text{-simen})\text{RuCl}_2]_2$  ile formüle edilen organometalik bir bileşiktir. Kırmızı renkli ve diamanyetik özellik gösteren katı halde bulunan (*p*-simen)rutenyum diklorür dimeri, organometalik kimya ve homojen kataliz için bir reaktif olarak sıklıkla kullanılır.

Bu dimer, sulu rutenyum triklorür ile  $\alpha$ -fellandren in reaksiyonu tarafından hazırlanabilir (Bennett ve ark., 1982).  $[(p\text{-Simen})\text{RuCl}_2]_2$  üzerine ligant varlığında ısıtma işlemi uygulanınca genellikle yarım sandviç kompleks oluşturulur. Bu tarz monomerlere yalancı oktahedral piyano taburesi kompleksleri denmektedir.

2007 Yılında, ikincil amin oluşturmak için birincil aminler üzerinde gerçekleştirilen dönüşüm tepkimesi  $[\text{Ru}(p\text{-simen})\text{Cl}_2]_2$  ve bidentate fosfin ligandı ile sentezlenen katalizör ve alkilleyici ajan olarak alkoller kullanılarak başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir (Hamid ve Williams, 2007).

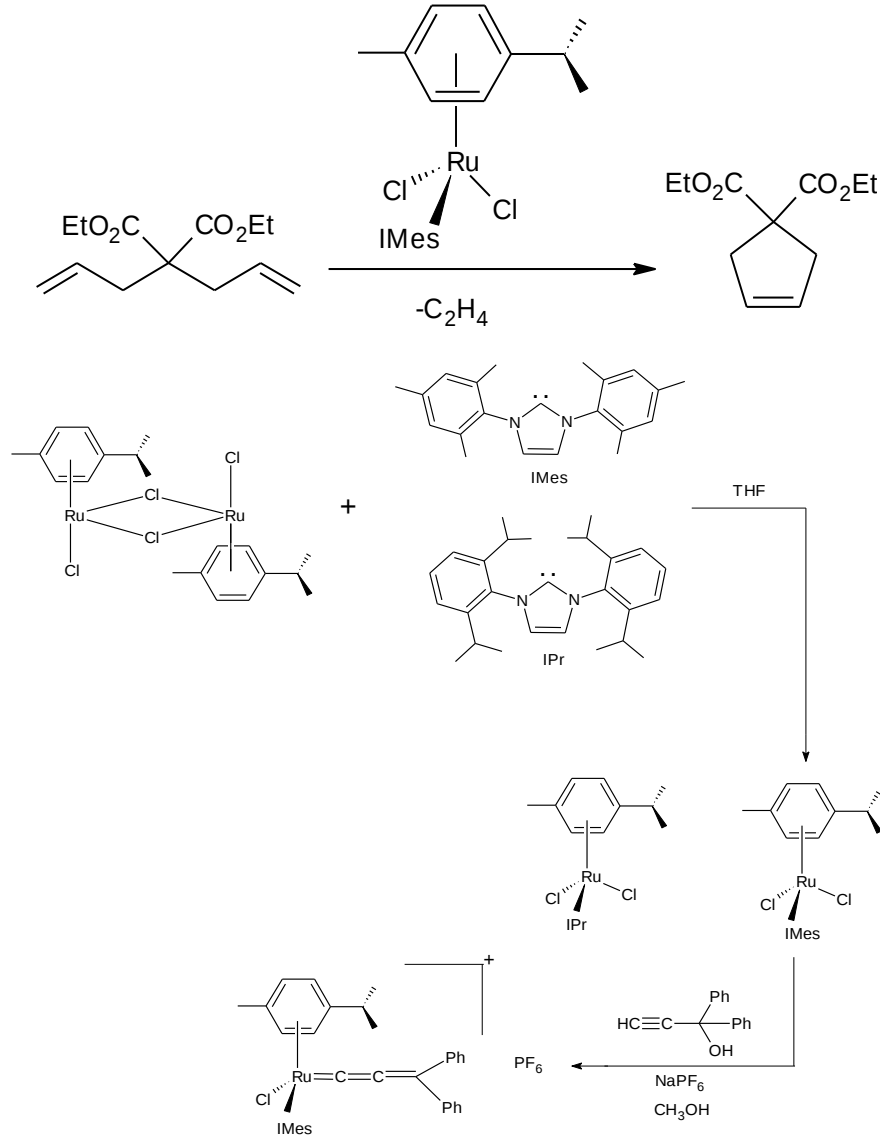


**Şekil 33. İkincil amin sentezi.**

Rutenyum(II) *p*-simen komplekslerinin çok çeşitli araştırmalarda kullanıldığını yaptığımız literatür araştırmasında rastladık (Allardyce ve ark., 2003; Marchetti ve ark., 2008; Prades ve ark., 2008; Chaplin ve ark., 2007; Vergnaud ve ark., 2008). Yapılan literatür taramasında bu yapıların katalizör olarak (Bustelo ve Dixneuf, 2005; Castarlenas ve Dixneuf, 2003), oksidatif Heck reaksiyonlarında katalizör olarak (Farrington ve ark., 2002), hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak (Zhou ve ark., 2002; Katho ve ark., 2000). Polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak (Hafner ve ark., 2003; Castarlenas ve Dixneuf, 2003; Bassetti ve Centola, 2003) ve kanser çalışmalarında (Schuecker ve ark., 2008; Vock ve ark., 2006) kullanıldığı görülmüştür.

### 2.4.1. $\eta^6$ -Aren rutenyum kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar

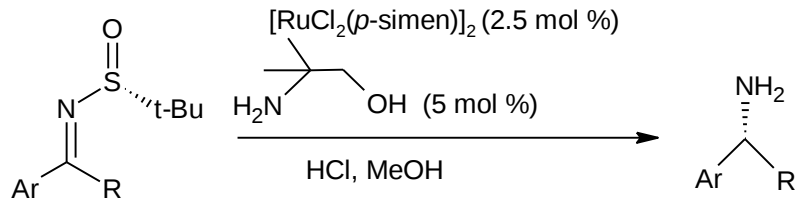
1999 Yılında yapılan bir çalışmada, (*p*-simen)RuLCl<sub>2</sub> kompleksleri hazırlanmış ve bunların halka kapanma olefin metatezi için iyi katalizör öncüleri olduğu tespit edilmiştir (Jafarpour ve ark., 1999).



Şekil 34. Halka kapanma metatezi ve bu metatez için katalizör sentezi.

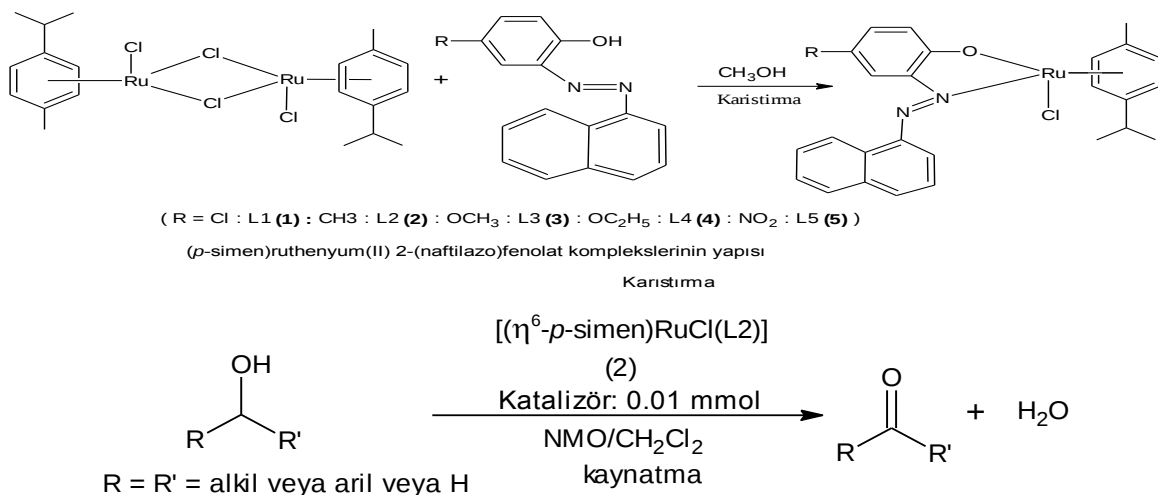
2011 Yılında yapılan bir çalışmada, bazı akiral  $\beta$ -amino alkollerini kullanarak N-(tert-butilsulfinil) iminlerin rutenyum katalizli asimetrik transfer hidrojenasyonu üzerine bir çalışma yayınlanmıştır. Kullanılan rutenyum katalizörü, [RuCl<sub>2</sub>(*p*-simen)]<sub>2</sub> (2.5 mol %) ve 2-amino-2-metil-1-propanol (5 mol %) den sentezlemiştir. Bu katalizör kullanımı ve ılımlı asidik koşulların altında sülfonil grubunun çıkartılması ve iminlerin diastereoselective

indirgenmesi sonucunda çok yüksek saflıkta (%98) alfa dallanmış kiral primer amin oluşumu sağlanmıştır (Guijarro ve ark., 2011).



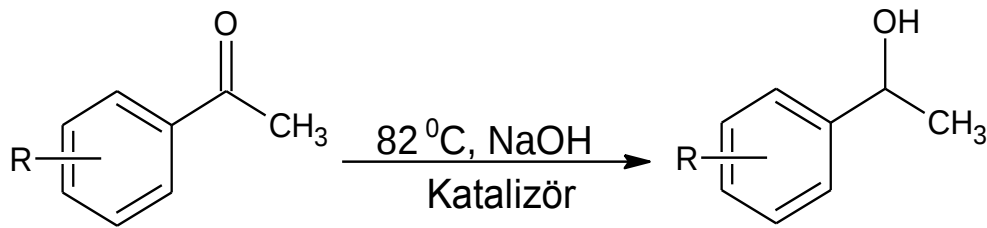
**Şekil 35. N-(Tert-bütilsülfinil) imin lerin rutenyum katalizli asimetrik transfer hidrojenasyonu.**

2008 Yılında yapılan bir çalışmada, yarım sandviç *p*-simen rutenyum(II) naftilazofenolat kompleksleri üzerinde sentez, moleküler yapı, ışık emisyonu, redoks davranışı ve katalitik oksidasyon özelliği çalışılmıştır. 5 adet yarım sandaviç organorutenyum(II) naftilazofenolat kompleksi sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Tüm kompleksler görünür bölgede luminesans özelliği göstermiştir. Bu sentezlenen komplekslerden 2 No lu kompleks N-metilmorfolin-N-okside (NMO) nın varlığı içinde çeşitli primer ve sekonder alkollerin karbonil bileşiklerine dönüşümünde oksidasyon katalizörü olarak değerlendirildiğinde yüksek verim elde edildiği gözlemlenmiştir (Kumar ve ark., 2008).



**Şekil 36. *p*-Simen rutenyum(II) naftilazofenolat kompleksleri sentezi ve 2 numaralı kompleksin oksidasyon katalizörü olarak kullanımı.**

2012 Yılında yapılan bir çalışmada, üç adet dinükleer geçiş metal kompleksi sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. 1. kompleksin formülü:  $[C_{10}H_6N_2\{NHPh_2Ru(\eta^6\text{-benzen})Cl_2\}_2]$ , 2. kompleksin formülü:  $[C_{10}H_6N_2\{PPh_2NHRh(cod)Cl\}_2]$  ve 3. kompleksin formülü:  $[C_{10}H_6N_2\{NHPh_2Ir(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)Cl_2\}_2]$ . Sentezlenen bu üç geçiş metal kompleksi ketonların transfer hidrojenasyonunda geçiş metal katalizörü olarak değerlendirilmiştir. 1 Numaralı kompleks  $[C_{10}H_6N_2\{NHPh_2Ru(\eta^6\text{-benzene})Cl_2\}_2]$  ketonların alkollere dönüşümünü 82 °C ve 10 dakika da ( $TOF \leq 600 \text{ h}^{-1}$ ) %98-99 oranında gerçekleştirerek en yüksek verimi sergilemiştir (Aydemir ve ark., 2012).

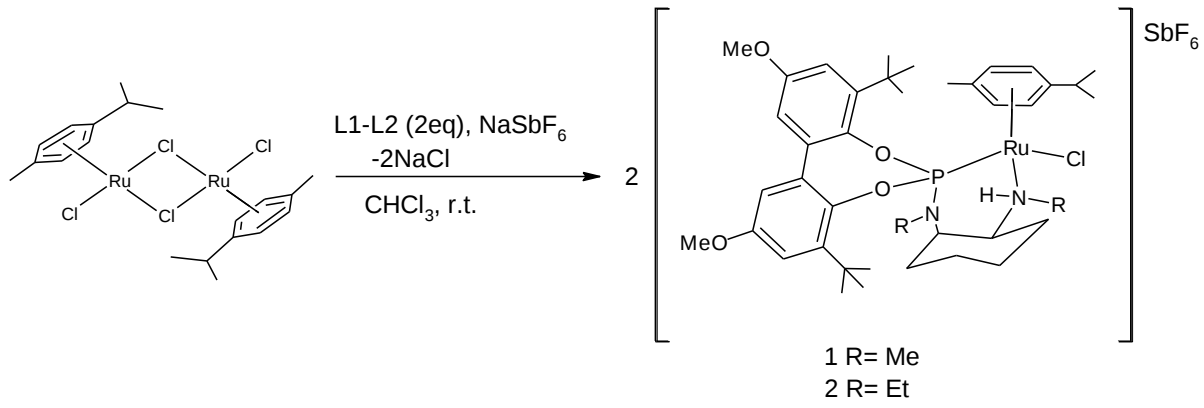


#### Katalizörler

- 1)  $[C_{10}H_6N_2\{NHPh_2Ru(\eta^6\text{-benzene})Cl_2\}_2]$
- 2)  $[C_{10}H_6N_2\{PPh_2NHRh(cod)Cl\}_2]$
- 3)  $[C_{10}H_6N_2\{NHPh_2Ir(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)Cl_2\}_2]$

**Şekil 37. Asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyonu ve kullanılan katalizörler.**

2012 Yılında yapılan bir çalışmada, kiral amino-fosforamidit ligandları taşıyan yarım sandviç rutenyum(II) ve rodyum(III) kompleksleri sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve asetofenonun asimetric transfer hidrojenasyonu için uygulamaları yapılmıştır. Katyonik rutenyum ve rodyum kompleksleri KOH veya  $NEt_3$  ün varlığında asimetric hidrojen transferi için aktif katalizör olduğu tespit edildi. *p*-Simen bağlı 2 adet katyonik rutenyum kompleksi 6 saatte KOH varlığında 54 ve 65 gibi mütevazı verimler verirken,  $NEt_3$  bazının varlığında 6 saatte bu komplekslerden R grubuna etil bağlı olan %96 verim sergilemiştir (Arena ve ark., 2012).

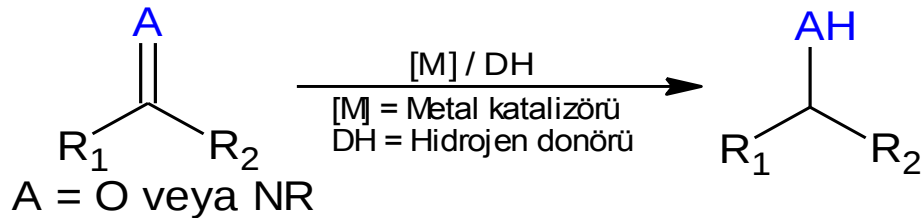


**Şekil 38. Katyonik Ru(*p*-simen) komplekslerinin sentezi.**

### 2.5. Hidrojenasyon

Doymamış bileşiklerin hidrojenlenmesi ve hidrojenasyon işlemi; işlem kolaylığı sağlaması, çevre dostu olması, ekonomik olarak uygun özellikler göstermesi gibi sebeplerle sadece akademik değil aynı zamanda endüstriyel anlamda da önemli sentetik reaksiyonlar arasında yer almaktadır (Rylander, 1979).

Çoklu bağlara hidrojen katılmasıyla indirgenme işlemi hidrojen transferi veya transfer hidrojenasyonu olarak bilinmektedir. Hidrojenasyon, H<sub>2</sub> molekülünün bir moleküle direk katılımı veya bir hidrojenin bir moleküle katalizör yardımıyla katılması işlemidir. Transfer hidrojenasyonu, hidrojen kaynağı olarak moleküler H<sub>2</sub> yerine katalizör varlığında hidrojen dönörü kullanılması nedeniyle hidrojenasyonun farklı bir türü olarak karşımıza çıkmaktadır. Moleküller H<sub>2</sub>'nin kullanım zorluğu ve pahalı olması gibi özellikleri sebebiyle endüstride ve organik sentezlerde genellikle transfer hidrojenasyonu işlemi tercih edilmektedir (Gürbüz ve ark., 2009).



**Şekil 39. Transfer hidrojenasyon işlemi.**

Transfer hidrojenasyon işlemi; termal, fotokimyasal veya katalitik olarak gerçekleşebilmektedir. İlmli koşullar sağlayan bu katalitik işlemler genellikle yüksek seçicilikle sonuçlanmaktadır. Yüksek basınçlı hidrojen gazı ve tehlikeli indirgenler bu

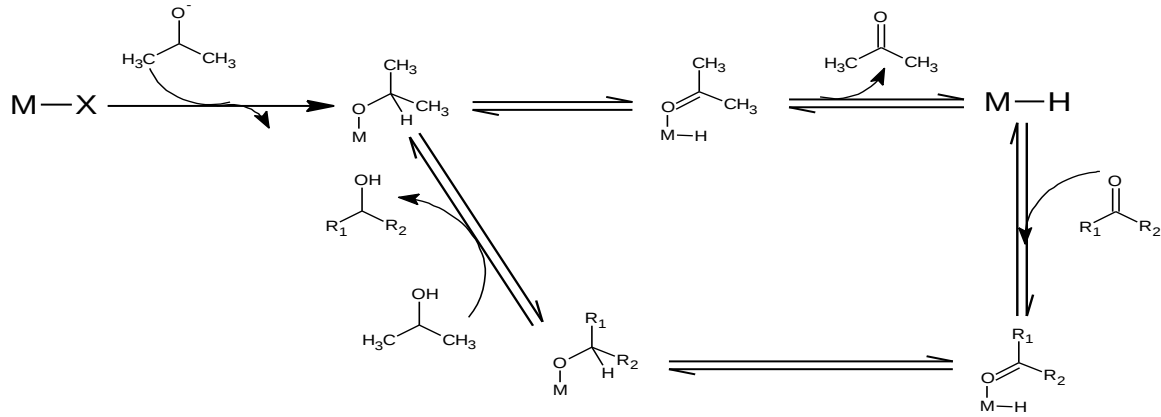
işlemlerde kullanılmaz. Bu yüzden katalitik transfer hidrojenasyonu moleküler hidrojenle yapılan katalitik hidrojenasyona nazaran alternatif olarak kullanışlı bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Periyodik tablo içinde bulunan ikinci geçiş serisindeki çoğu metal homojen katalitik indirgeme için uygun özellik gösterir. Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Ni, ve Co elementlerinin tuzları ve kompleksleri moleküler hidrojen veya organik substratın hidrojen kaynağı olarak kullanıldığı reaksiyonlarda hidrojen transferi için katalizör olarak kullanılmıştır (Gürbüz ve ark., 2009). Rh, Ru, ve Ir tuz ve kompleksleri en aktif katalizörler olarak tespit edilmiştir. Seçici hidrojenleme katalizörü olarak RuO<sub>2</sub> (Behr ve ark., 1946; Barkdoll ve ark., 1953) ve RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Evans ve ark., 1965) nin keşfi Ru-esaslı katalizörlerin geliştirilmesi için basamak noktası oluşturmuştur. Günümüzde rutenyum komplekslerinin çoğunun, fonksiyonelleştirilmemiş veya fonksiyonelleştirilmiş olefin, keton, aldehit, diğer karbonil bileşikleri, imin, nitril ve nitro bileşikleri içeren çok çeşitli substratların homojen ve heterojen fazların her ikisinde de indirgenmesi için kullanıldığı bilinmektedir. (Naota ve ark., 1998; Mizushima ve ark., 1999). Üç dişli Rutenyum triamine ligantları; substrat olarak kullanılan ketonlar için oldukça iyi transfer hidrojenasyon katalizörü olarak sınıflandırılmaktadır.

### 2.5.1. Ketonların transfer hidrojenasyonu

2-Propanol (Zassinovich ve ark., 1992) ve formik asit (Menashe, 1996) kullanımı en çok tercih edilen hidrojen dönörleridir. Ayrıca bunların yanında etanol, 2,5 dihidrofuran ve 1,2 dihidronaftalin de kullanılmaktadır (Imai ve ark., 1976).

Bir hidrojen dönörü olarak alkol kullanılan reaksiyona kuvvetli bir baz ilavesi ile reaktivite artırılmaktadır. Çünkü substrat olarak kullanılan keton ile oluşan alkol ürünü arasında dengeye ulaşmak için gereken zaman kısalmaktadır. Denge durumu, substratın konsantrasyonuna ve iki alkol arasındaki indirgenme potansiyeli farkına bağlıdır. Formik asitin ya da tuzunun kullanımı CO<sub>2</sub>'nin serbest kalmasıyla reaksiyonun tek yönlü ilerlemesini sağlar ve bu yüzden reaksiyon hızı artar. Transfer hidrojenasyonu; özel bir aparat gerektirmeyen ve aynı zamanda karbonil seçici redüksiyon reaksiyonu olduğu için tercih edilen basit bir işlemdir (Günnaz 2007).

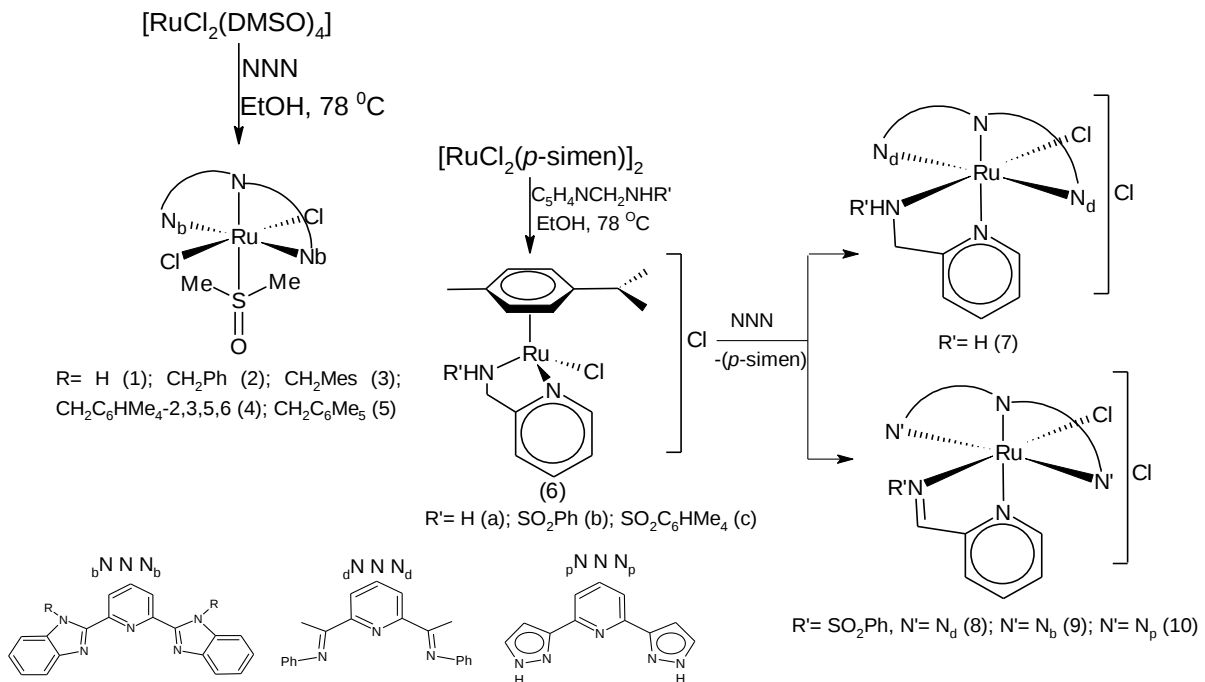
Aromatik ketonlar, azotlu ligandlara sahip olan iki değerlikli Ru kompleksleri kullanılarak 2-propanol içeren alkali bir baz içerisinde yüksek verimle indirgenmektedirler (Zassinovich ve ark., 1992).



Şekil 40. Ketonların indirgenmesi.

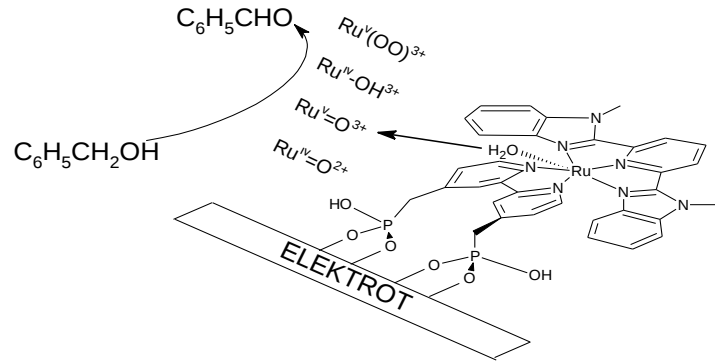
### 2.5.2. Ru-Bzimpy komplekslerinin katalizör olarak kullanımı üzerine çalışmalar

2011 Yılında yapılan çalışmada, toplamda 10 tane olacak şekilde, piridin tabanlı üç dişli(NNN), pirdin tabanlı iki dişli (NN) ve bunların karışımı olan NNN+NN ligantlarından bir seri nötral ve katyonik Ru(II) kompleksi sentezlenmiştir. Sentezler de sentez öncüsü olarak  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  ve  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$  kullanıldı. 1-10 kompleksleri hidrojen kaynağı olarak 2-propanol varlığında aril-ketonların transfer hidrojenasyonu(TH) için kullanılmış ve iyi dönüşümler sergilediği gözlemlenmiştir. Bu çalışma sonucunda en iyi dönüşümün kompleks 7 de olduğu ve *p*-simen içeren 6a-c komplekslerindeki dönüşüm hızının küçük olduğu gözlemlenmiştir (Günnaz ve ark., 2011).



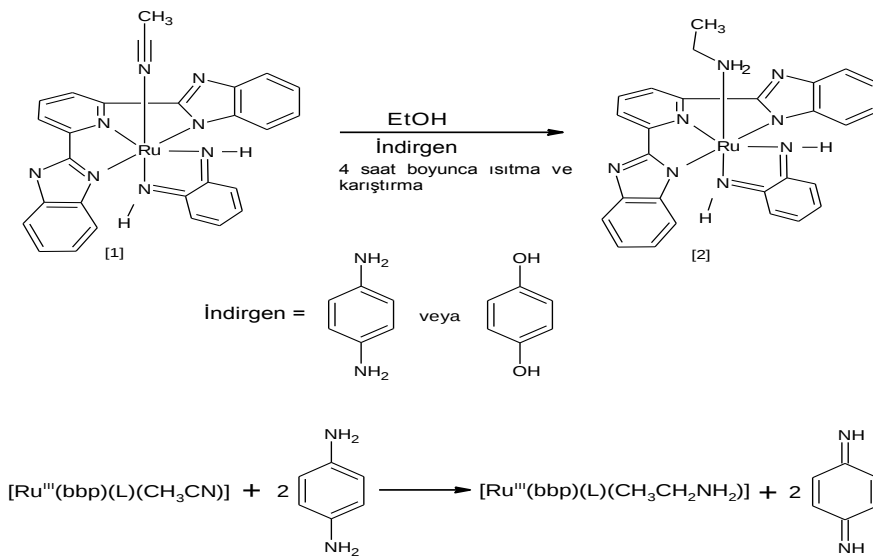
Şekil 41. Asetofenon transfer hidrojenasyonu için sentezlenen rutenyum kompleksleri.

2012 Yılında yapılan çalışmada, nanoITO (1-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) üzerindeki [Ru(Mebimpy)(4,4'-((HO)<sub>2</sub>OPCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>bpy)(OH<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> {[Mebimpy = 2,6-bis(1-metibenzimidazol-2-il) ve 4,4'-((HO)<sub>2</sub>OPCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>bpy = 4,4' bismetilenfosfonato-2,2'-bipiridin]} katalizöründeki suyun oksidasyonu tarafından elde edilen RuIV=O<sup>2+</sup>, RuIV(OH)<sup>3+</sup>, RuV=O<sup>3+</sup>, ve RuV(OO)<sup>3+</sup> ara ürünlerin benzil alkol oksidasyonu için katalizör olarak kullanılması incelenmiştir (Vannucci ve ark., 2012).



Şekil 42. Elektrokatalitik benzil alkol oksidasyonu.

2008 Yılında yapılan çalışmada, [Ru<sup>II</sup>(bbp)(L)(CH<sub>3</sub>CN)] {1} {bbp= 2,6 bis(benzimidazol-2-yl)piridin; L =o-fenilendiamin} sentezlendi ve karakterize edildi. [Ru<sup>II</sup>(bbp)(L)(CH<sub>3</sub>CN)] kompleksi içinde koordine bulunan asetonitril'in, o-fenilendiamin veya hidrokinon varlığı tarafından etilamin'e indirgenmesi çalışılmıştır. İndirgenme ürünü'nün {2} karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Singh ve ark., 2008).

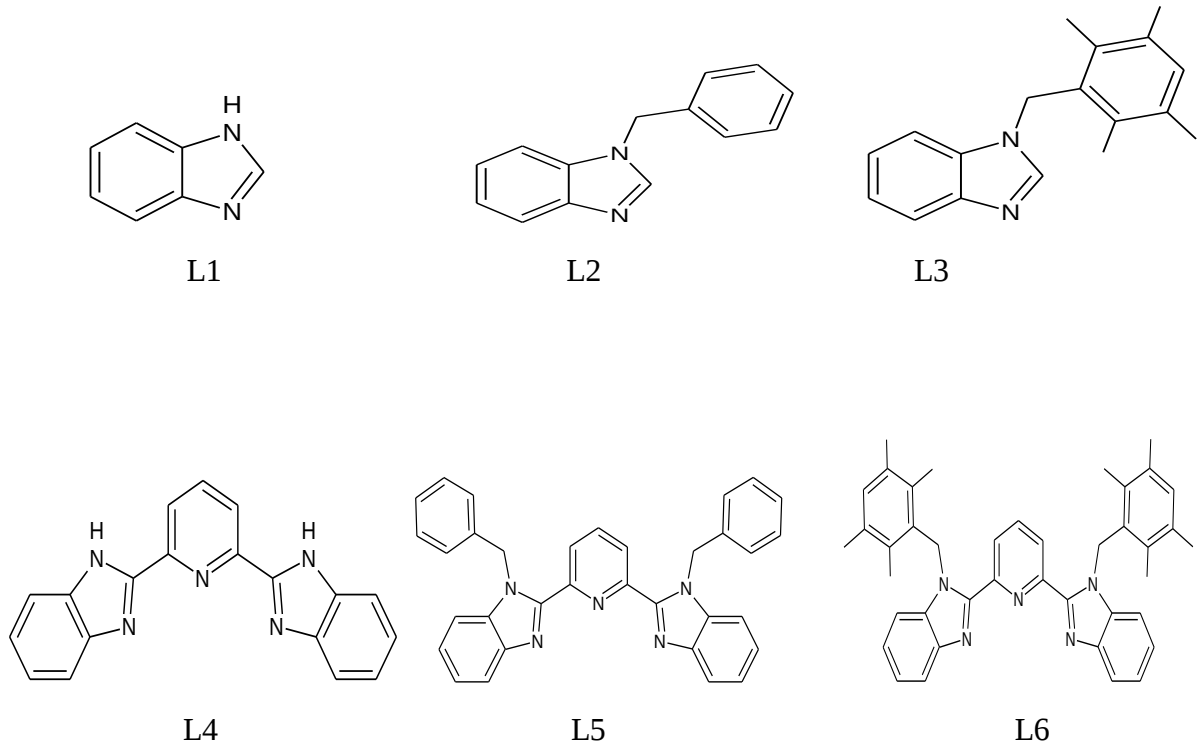


Şekil 43. [Ru<sup>II</sup>(bbp)(L)(CH<sub>3</sub>CN)] Sentezi ve asetonitril indirgenmesi.

### 2.5.3. Tezin Amacı

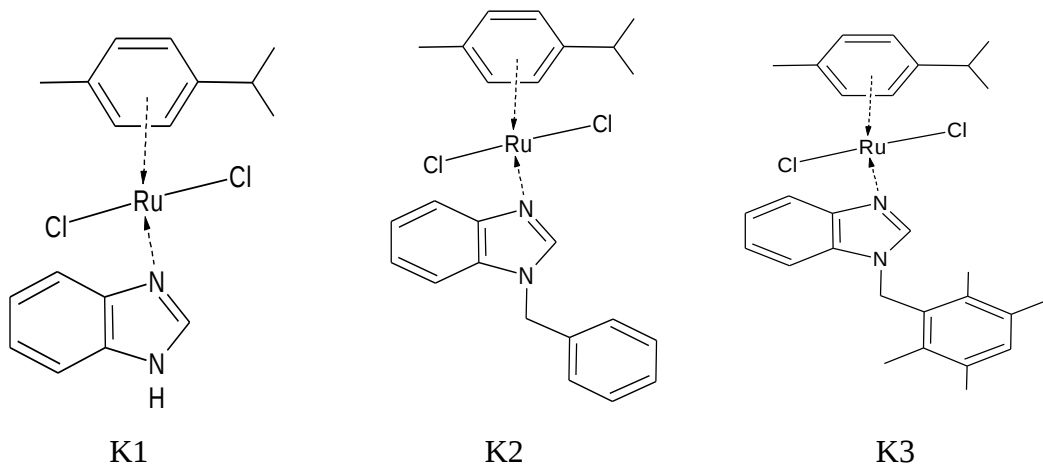
Bu tez kapsamında, tek dişli benzimidazol ile üç dişli 2,6-bis(benzimidazol)piridin ligantları içeren Ru(II) komplekslerinin sentezi ve asetofenonun katalitik transfer hidrojenasyonunda ki katalitik etkinliğinin incelenmesi amaçlanmıştır.

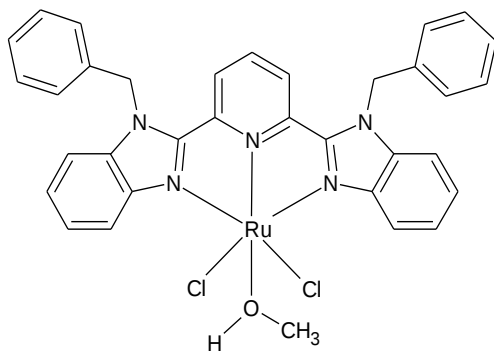
Bu amaçla öncelikle benzimidazol türevleri (L1-3) ve üç dişli 2,6-bis(benzimidazol)piridin türevleri (L4-6) sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.



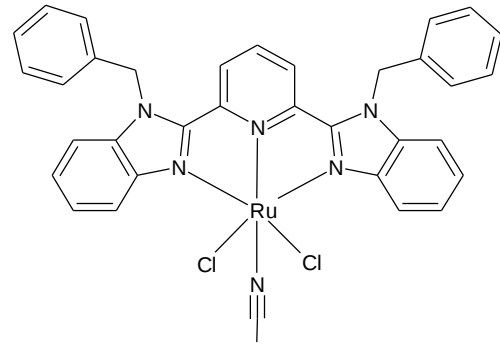
**Şekil 44. Sentezlenen ligantlar (L1-6).**

Ardından bunların Rutenyum(II) kompleksleri (K1-9) sentezlendi.

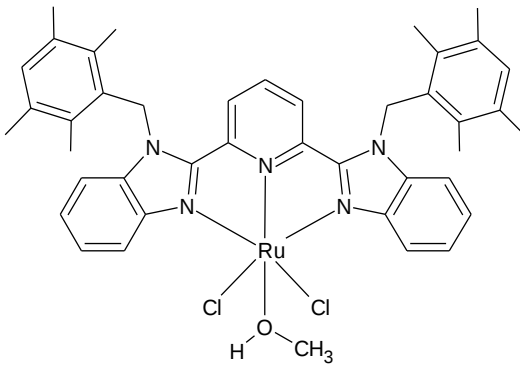




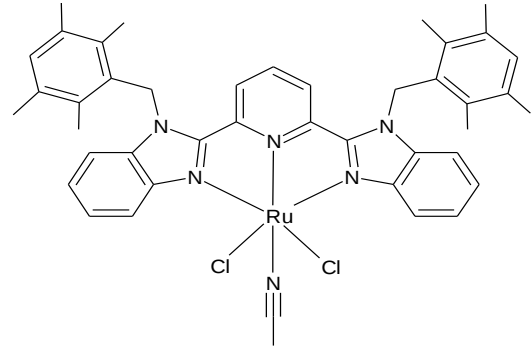
K4



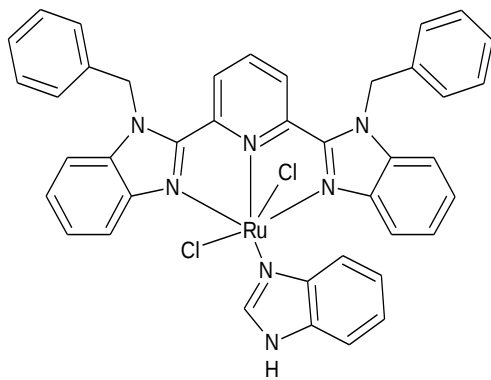
K5



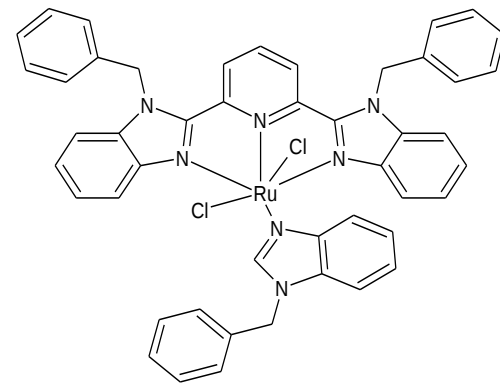
K6



K7



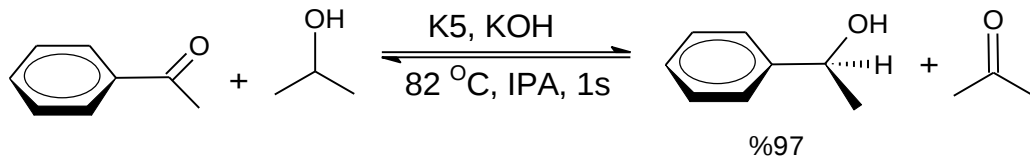
K8



K9

Şekil 45. Sentezlenen rutenyum kompleksleri (K1-9).

Sentezlenen K1-9 kompleksleri asetofenonun transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak denendi ve komplekslerin asetofenonun katalitik transfer hidrojenasyonunda aktif katalizör oldukları görüldü. En iyi katalitik eki K5 ile elde edildi (60 dk, %97 dönüşüm, K5: KOH: Asetofenon = 0.01: 1: 1, 82 °C).



Şekil 46. Asetofenonun transfer hidrojenasyonu.

## BÖLÜM 3

### MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyaller

##### 3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Deneylerin yapılması esnasında kullanılan kimyasal malzemelerden KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve benzil klorür Merck firmasından, Metanol Tekim firmasından, Aseton İron kimya firmasından, Piridin-2,6-dikarbolik asit Fluka firmasından, o-fenilendiamin Sigma-Aldrich firmasından, Dietileter J. T. Baker firmasından, 2,3,5,6-tetrametil benzil klorür Alfa Aeser firmasından temin edilmiştir.

##### 3.1.2. Kullanılan cihazlar

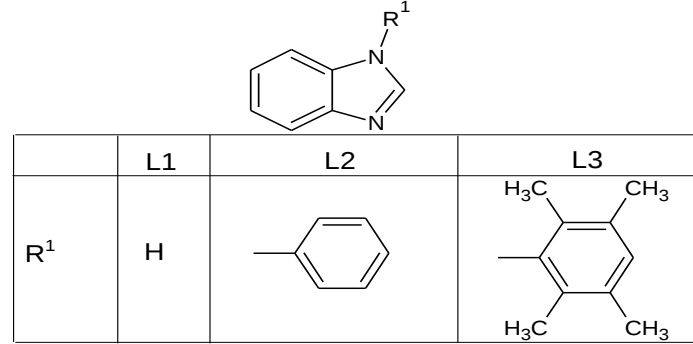
Sentezlenen maddelerin yapısal karakterizasyonları için Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektrometresi (Perkin Elmer FT-IR Spectrum one, ATR örnekleme aksesuarlı), çift ışın yollu UV-Vis Spektrofotometresi (Perkin Elmer Lambda 25) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrometresi (Bruker 300 MHz Ultrashield TM NMR ve Varian AS 400 Mercury Plus) kullanıldı. Erime noktaları kapiler tüpler kullanılarak atmosfere açık şekilde dijital Stuart SMP10 erime noktası tayin cihazı kullanılarak ölçüldü. Katalitik denemeler için GC ölçümleri Younglin Acme 6100 GC cihazı, alev iyonizasyon dedektörü ve Optima 5MS kapiler kolon kullanılarak gerçekleştirildi (GC parametreleri: fırın 80 °C (izotermal); taşıyıcı gaz: H<sub>2</sub> (split oranı 15:1; gaz akış hızı: 4 mL/dk; enjektör sıcaklığı 220 °C; dedektör sıcaklığı: 280 °C; enjeksiyon hacmi 6.0 µL).

Ayrıca deneylerin çeşitli aşamalarında ÇOMU, FEF, Kimya Bölümü, İnorganik Sentez ve Moleküler Kataliz Laboratuvarında bulunan manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, vakum pompası, etüv ve tartım cihazı kullanılmıştır.

### 3.2. Deneysel Yöntemler

#### 3.2.1. Ligantların sentezi

##### 3.2.1.1. Benzimidazol ve türevlerinin sentezi (L1-3)



Şekil 47. L1, L2, L3 Tek dişli ligantlar.

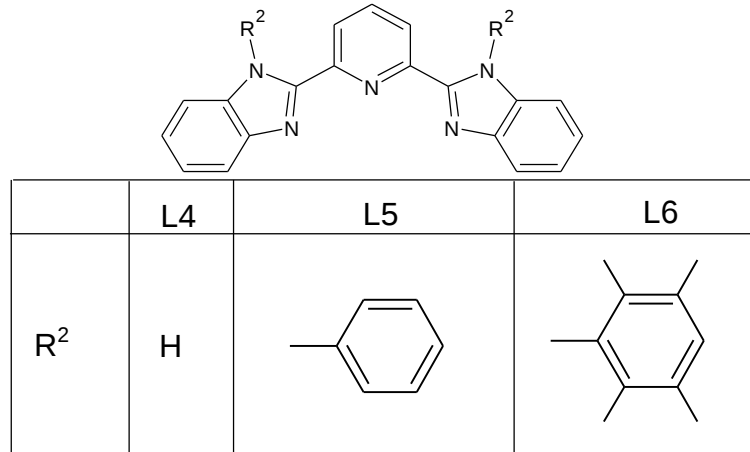
**Benzimidazol (L1) sentezi:** 250 mL'lik bir balonun içerisine (6.83 g, 63.2 mmol) o-fenilendiamin koyuldu ve üzerine formik asit (3.27 mL) ilave edildi. Karışım 100 °C da su banyosu içerisinde 1 saat karıştırıldı. Su (20 mL) eklendi ve 11.1 g sodyumhidroksitin 100 mL saf suya tamamlanan çözeltisi pH metre kağıdı baza doğru kayana kadar yavaş bir şekilde ilave edildi. Çökelek sinterli huni ve nuçe erleni kullanılarak vakum altında süzüldü. Çökelek 10 mL soğuk su ile yıkandı. Sıcak suda kristallendirildi. Verim : %60, 4.48g. FT-IR(cm<sup>-1</sup>): 3411 ; 3114 ; 3096 ; 3062 ; 3038 ; 3002 ; 2967 ; 2942 ; 2884 ; 2881 ; 2790 ; 2741 ; 2661 ; 2621 ; 2608 ; 2541 ; 1620 ; 1588 ; 1495 ; 1477; 1457 ; 1406 ; 1364 ; 1346 ; 1301 ; 1271 ; 1244 ; 1202 ; 1157 ; 1133 ; 1112 ; 1003 ; 958; 932 ; 887 ; 874 ; 847 ; 768 ; 744. (Ansari ve Lal., 2009).

**1-Benzil-1H-benzimidazol (L2) sentezi:** benzimidazol (0,5 g, 4.2 mmol), aseton (30 mL) içerisinde 100 mL lik bir şilenk tüpünde çözüldü. Karışımın üzerine KOH (0.24 g, 4.2 mmol) ilave edilerek 3 saat 60 °C da geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına getirilen karışıma benzil klorür (0,5 mL, 4.2 mmol) ilave edildi ve bu karışım 1 gün süre ile 70 °C de geri soğutucu altında kaynatıldı. Uçucular vakumda uzaklaştırıldı, kalıntı saf su (10 mL) ile muamale edildi, süzüldü. Metanol/dietil eterde kristallendirildi, süzüldü, vakum altında kurutuldu. Verim: %65, 0.56 g. FT-IR(cm<sup>-1</sup>): 3081 ; 3030 ; 3018 ; 2971 ; 2943 ; 2926 ; 1613 ; 1584 ; 1493 ; 1452 ; 1443 ; 1428 ; 1365 ; 1333 ; 1286 ; 1265 ; 1229 ; 1217 ; 1203 ; 1188 ; 1029 ; 974 ; 887 ; 776 ; 765 ; 739 ; 730 ; 694. (Kore ve Srivastava, 2011).

**1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-1H-benzimidazol (L3) sentezi:** L3 ligandı L2 de uygulanan yöntem ve benzil klorür yerine 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür (0.78 g, 4.2 mmol)

kullanılarak sentezlendi. Verim : %75, 0.83 g. FT-IR( $\text{cm}^{-1}$ ): 3066 ; 3002 ; 2968 ; 2941 ; 2917 ; 2862 ; 1612 ; 1586 ; 1497 ; 1474 ; 1458 ; 1385 ; 1326 ; 1301 ; 1287 ; 1226 ; 1210 ; 1202 ; 1193 ; 1168 ; 1153 ; 1145 ; 1121 ; 1085 ; 1034 ; 1009 ; 974 ; 962 ; 940 ; 927 ; 901 ; 889 ; 879 ; 846 ; 805 ; 763 ; 744 ; 739 ; 718 ; 686 ; 655. (Kore ve Srivastava, 2011).

### 3.2.1.2. Bzimpy ve türevlerinin sentezi (L4-6)



Şekil 48. L4, L5, L6 Üç dişli ligantlar.

**Bzimpy (L4) sentezi:** %85 lik  $\text{o-H}_3\text{PO}_4$  (20 mL) ve  $\text{P}_2\text{O}_5$  (10 g) 500 mL'lik çift ağızlı bir balon içinde 1 gün süreyle 120 °C de karıştırıldı. Süre sonunda piridin-2,6-dikarboksilik asit (3.376 g, 20.2 mmol) ve *o*-fenilendiamin (4.84 g, 44.7 mmol) ilave edildi ve 190 °C da 1 gün boyunca karıştırıldı. Tepkime karışımı oda sıcaklığına getirildi 250-300 mL soğuk su içerisine yavaşça döküldü. Oluşan çökelek adi süzgeç kağıdında süzüldü. Soğuk suyla 3 defa yıkandı ve kurutuldu. Çökelek %10 luk  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi ile muamele edildi. Kalıntı sinterli hunide süzüldü ve soğuk suyla 2 defa yıkandı. Metanolde kristallendirildi, vakum altında kurutuldu. Verim: % 60, 3.77 g. FT-IR( $\text{cm}^{-1}$ ): 3141 ; 3055 ; 2971 ; 1622, 1600 ; 1592 ; 1572 ; 1456 ; 1434 ; 1409 ; 1384 ; 1374 ; 1317 ; 1278 ; 1229 ; 1216 ; 1157 ; 1148 ; 1113 ; 1013 ; 994 ; 962 ; 916 ; 901 ; 890 ; 879 ; 844 ; 818 ; 804 ; 764 ; 725 ; 686 ; 654. (Addison ve Burke, 1981).

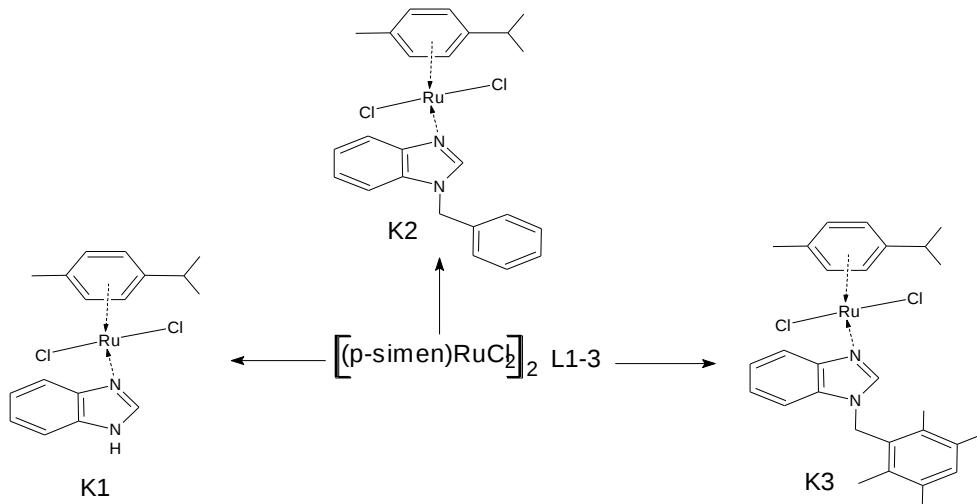
**2,6-Bis(1-benzil-1*H*-benzo[d]imidazol-2-il)piridin (L5) sentezi:** L4 (0.5 g, 1.6 mmol) ün 30 mL asetondaki karışımına 0,145 g KOH ilave edilerek 3 saat 60 °C da geri soğutucu altında reflüks edildi. Süre sonunda tepkime karışımı oda sıcaklığına getirilerek 0,26 mL benzil klorür (0.596 g, 1.6 mmol) ilave edildi ve 1 gün 70 °C de geri soğutucu altında karıştırıldı. Uçucular vakumda uzaklaştırıldı, kalıntı 10 mL saf su ile muamale edildi, süzüldü.

Kalıntı metanol/dietil eter karışımında kristallendirildi. Verim: %72, 0.380 g. FT-IR( $\text{cm}^{-1}$ ): 3203 ; 3064 ; 2967 ; 2924 ; 1613, 1590 ; 1571 ; 1437 ; 1409 ; 1381 ; 1331 ; 1316 ; 1278 ; 1261 ; 1252 ; 1231 ; 1169 ; 1114 ; 1099 ; 1083 ; 1009 ; 994 ; 902 ; 879 ; 870 ; 844 ; 824 ; 766 ; 736 ; 729 ; 689 ; 670 ; 663. (Günnaz ve ark., 2011).

**2,6-Bis(1-2,3,5,6-tetrametilbenzil-1H-benzo[d]imidazol-2-il)piridin (L6) sentezi:** L6 ligandı L5 için uygulanan yöntem ve 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür (0.596 g, 1.6 mmol) kullanılarak sentezlendi. Verim: %76, 0.734 g. FT-IR( $\text{cm}^{-1}$ ): 3067 ; 3010 ; 2971 ; 2939 ; 2916 ; 2864 ; 1614; 1588; 1570 ; 1484 ; 1475 ; 1438 ; 1408 ; 1378 ; 1330 ; 1289 ; 1262 ; 1250 ; 1217 ; 1170 ; 1151 ; 1121 ; 1099 ; 1083 ; 1041 ; 1018 ; 1008 ; 994 ; 964 ; 956 ; 924 ; 918 ; 903 ; 878 ; 836 ; 824 ; 758 ; 736 ; 699 ; 688 ; 669 ; 663. (Günnaz ve ark., 2011).

### 3.2.2. Rutenyum komplekslerinin sentezi

#### 3.2.2.1. [(p-Simen)Ru(L1-3)Cl<sub>2</sub>] komplekslerin sentezi (K1-3)



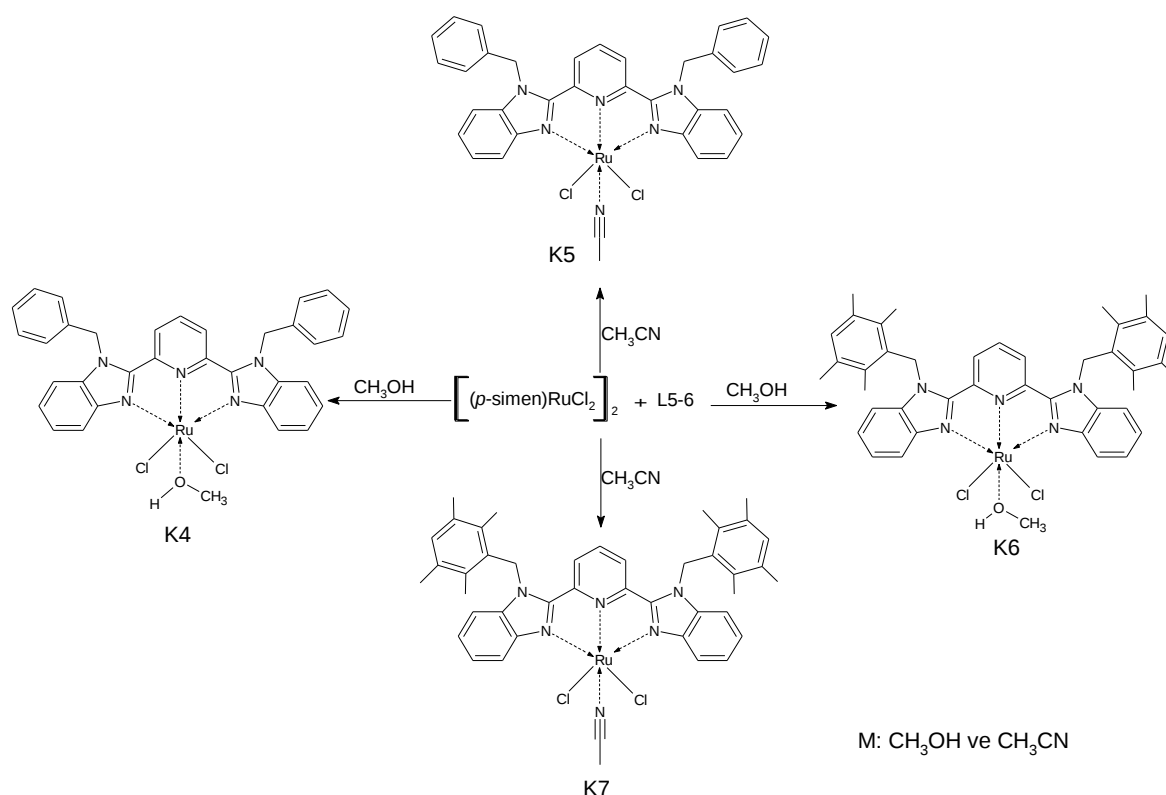
Şekil 49. [(p-Simen)Ru(L1-3)Cl<sub>2</sub>] komplekslerinin sentezi (K1-3).

**[(p-Simen)RuL1Cl<sub>2</sub>] (K1) sentezi:** L1 (0.0385 g, 0.326 mmol) ve [(p-simen)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> dimeri (0.1 g, 0.163 mmol) 10 mL MeOH içerisinde çözüldü ve 1 gün süre ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım yaklaşık 3 mL kalıncaya kadar deriştirildi ve dietileter ilave edilerek çöktürüldü, süzüldü. Kalıntı MeOH/Et<sub>2</sub>O da kristallendirildi. Verim: %83, 0.063 g. FT-IR( $\text{cm}^{-1}$ ): 3142 ; 3110 ; 3091 ; 2970 ; 2912 ; 2872 ; 1622 ; 1595 ; 1489 ; 1414 ; 1383 ; 1304 ; 1245 ; 1160 ; 1133 ; 1108 ; 1057 ; 1008 ; 965 ; 951 ; 891 ; 871 ; 804 ; 776 ; 741 ; 696 ; 676.

**[(*p*-Simen)RuL2Cl<sub>2</sub>] (K2) sentezi:** K1 için kullanılan yöntem ile L2 (0.0679 g, 0.326 mmol) ve [(*p*-simen)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> dimeri (0.1 g, 0.163 mmol) kullanılarak sentezlendi. Verim: %84, 0.115 g. FT-IR(cm<sup>-1</sup>): 3133 ; 3120 ; 3062 ; 3041 ; 2977 ; 2960 ; 2925 ; 2867 ; 1614 ; 1588 ; 1512 ; 1461 ; 1448 ; 1392 ; 1362 ; 1291 ; 1258 ; 1208 ; 1184 ; 1160 ; 1118 ; 1080 ; 1056 ; 1012 ; 1004 ; 952 ; 866 ; 802 ; 774 ; 741 ; 726 ; 698 ; 663.

**[(*p*-Simen)RuL3Cl<sub>2</sub>] (K3) sentezi:** K1 için kullanılan yöntem ile L3 (0.0862 g, 0.326 mmol) ve [(*p*-simen)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> dimeri (0.1 g, 0.163 mmol) kullanılarak sentezlendi. Verim: %92, 0.158 g. FT-IR(cm<sup>-1</sup>): 3154 ; 3071 ; 3004 ; 2970 ; 2965 ; 2866 ; 1611 ; 1515 ; 1460 ; 1402 ; 1348 ; 1325 ; 1255 ; 1204 ; 1057 ; 1025 ; 1011 ; 947 ; 903 ; 875 ; 851 ; 803 ; 770 ; 756 ; 685 ; 655.

### 3.2.2.2. [Ru(L5-6)(M)Cl<sub>2</sub>] (M=CH<sub>3</sub>OH ve CH<sub>3</sub>CN) Komplekslerin sentezi (K4-7).



**Sekil 50. [Ru(L5-6)(M)Cl<sub>2</sub>] Komplekslerinin sentezi (K4-7).**

**[Ru(L5)(CH<sub>3</sub>OH)Cl<sub>2</sub>] (K4) Sentezi:** L5 (0.150 g, 0.305 mmol) ve [(*p*-simen)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0.0931 g, 0.152 mmol), metanol içerisinde 1 gün süre ile karıştırıldı. Tepkime karışımı yaklaşık 3 mL kalıncaya kadar deriştirildi, dietileter ilavesi ile çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu. Verim: %80, 0.17g. FT-IR(cm<sup>-1</sup>): 3486 ; 3231 ; 3059 ; 3026 ; 2970 ; 2895 ; 2877 ; 2847 ;

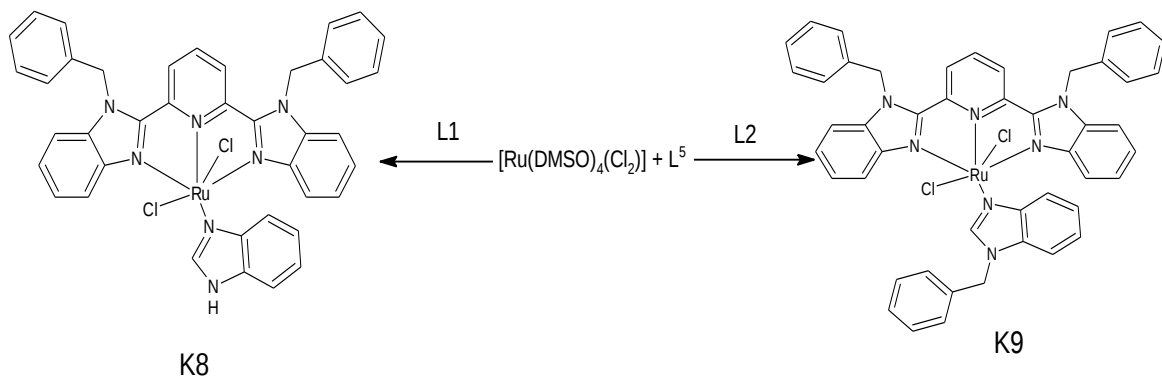
2776 ; 1596 ; 1519 ; 1499 ; 1485 ; 1471 ; 1454 ; 1438 ; 1414 ; 1360 ; 1333 ; 1310 ; 1297 ; 1282 ; 1256 ; 1191 ; 1180 ; 1155 ; 1121 ; 1095 ; 1081 ; 1026 ; 1002 ; 944 ; 916 ; 877 ; 861 ; 814 ; 789 ; 761 ; 752 ; 742 ; 734 ; 699 ; 684. (Dayan ve ark., 2012).

**[Ru(L5)(CH<sub>3</sub>CN)Cl<sub>2</sub>] (K5) Sentezi:** L5 (0.150 g, 0.305 mmol) ve [(*p*-simen)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0.0931 g, 0.152 mmol) asetonitril içerisinde 1 gün süre ile karıştırıldı. Tepkime karışımı yaklaşık 3 mL kalıncaya kadar deriştirildi, dietileter ilavesi ile çöktürüldü, süzöldü, kurutuldu. Verim : %98, 0.21g. FT-IR(cm<sup>-1</sup>): 3488 ; 3102; 3061 ; 3027 ; 1657 ; 1619 ; 1599 ; 1498 ; 1483 ; 1454 ; 1439 ; 1362 ; 1334 ; 1301 ; 1260 ; 1202 ; 1177 ; 1156 ; 1120 ; 1094 ; 1077 ; 1029 ; 1001 ; 989 ; 947 ; 902 ; 862 ; 842 ; 816 ; 781 ; 765 ; 752 ; 726 ; 691 ; 679. (Dayan ve ark., 2012).

**[Ru(L6)(CH<sub>3</sub>OH)Cl<sub>2</sub>] (K6) Sentezi:** K6 kompleksi L6 (0.12 g, 0.199 mmol) ve [(*p*-simen)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0.061 g, 0.0995 mmol) kullanılarak K4 de uygulanan yöntemle sentezlendi. Verim: %79.9, 0.128 g. FT-IR(cm<sup>-1</sup>): 3575 ; 3049 ; 2994 ; 2970 ; 2917 ; 2894 ; 2863 ; 2787 ; 1612 ; 1599 ; 1499 ; 1459 ; 1447 ; 1430 ; 1389 ; 1372 ; 1345 ; 1329 ; 1308 ; 1289 ; 1276 ; 1237 ; 1203 ; 1186 ; 1154 ; 1113 ; 1087 ; 1056 ; 1039 ; 1012 ; 927 ; 902 ; 876 ; 859 ; 839 ; 820 ; 802 ; 756 ; 740 ; 696 ; 683 ; 664. (Dayan ve ark., 2012).

**[Ru(L6)(CH<sub>3</sub>CN)Cl<sub>2</sub>] (K7) Sentezi:** K7 kompleksi L6 (0.15 g, 0.248 mmol) ve [(*p*-simen)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0.076 g, 0.124 mmol) reaktifleri kullanılarak K5 de uygulanan yöntemle sentezlendi. Verim: %95, 0.20 g. FT-IR(cm<sup>-1</sup>): 3383 ; 3060 ; 2969 ; 2916 ; 2868 ; 1606 ; 1591 ; 1571 ; 1528 ; 1509 ; 1459 ; 1450 ; 1031 ; 1383 ; 1355 ; 1325 ; 1294 ; 1253 ; 1233 ; 1205 ; 1171 ; 1149 ; 1121 ; 1085 ; 1031 ; 1008 ; 994 ; 950 ; 911 ; 880 ; 851 ; 824 ; 804 ; 764 ; 743 ; 683. (Dayan ve ark., 2012).

### 3.2.2.3. [Ru(L5)(L1-2)Cl<sub>2</sub>] Komplekslerin sentezi (K8-9)

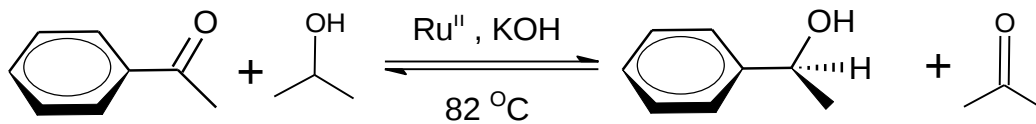


Şekil 51. [Ru(L5)(L1-2)Cl<sub>2</sub>] Komplekslerinin sentezi (K8-9).

**[Ru(L5)(L1)Cl<sub>2</sub>] (K8) Sentezi:** L5 üç dişli ligant (0.157 g, 0.32 mmol) ve Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (0.155 g, 0.32 mmol) kompleksi 1 gün boyunca 15 mL etanol içerisinde 70 °C da refluks edildi ve L1 tek dişli liganttan (0.038 g, 0.32 mmol) kullanarak refluks işlemine 1 gün daha devam edildi. Tepkime karışımı yaklaşık 3 mL kalıncaya kadar deriştirildi, dietileter ilavesi ile çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu (Şekil 52). Verim: %80, 0.2 g. FT-IR(cm<sup>-1</sup>): 3098 ; 3058 ; 3025 ; 2971 ; 1620 ; 1597 ; 1507 ; 1498 ; 1486 ; 1459 ; 1439 ; 1357 ; 1333 ; 1304 ; 1260 ; 1230 ; 1217 ; 1204 ; 1154 ; 1088 ; 1030 ; 1012 ; 965 ; 915 ; 860 ; 814 ; 786 ; 755 ; 743 ; 693 ; 678.

**[Ru(L5)(L2)Cl<sub>2</sub>] (K9) Sentezi:** L5 üç dişli ligant (0.165g, 0.32 mmol), Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (0.155 g, 0.32 mmol) ve L2 tek dişli liganttan (0.038 g, 0.32 mmol) kullanarak K8 kompleksine uygulanan sentez yöntemi uygulandı (Şekil 52). Verim: %77, 0.2 g. FT-IR(cm<sup>-1</sup>): 3635 ; 3465 ; 3103 ; 3085 ; 3059 ; 3023 ; 2971 ; 2922 ; 1629 ; 1599 ; 1507 ; 1497 ; 1486 ; 1460 ; 1456 ; 1438 ; 1355 ; 1332 ; 1308 ; 1260 ; 1198 ; 1156 ; 1121 ; 1085 ; 1053 ; 1030 ; 1002 ; 957 ; 916 ; 860 ; 812 ; 786 ; 756 ; 730 ; 697 ; 677.

### 3.2.3. Asetofenonun katalitik transfer hidrojenasyonu



Şekil 52. Asetofenonun transfer hidrojenasyonu.

İnert gaz ile doldurulmuş reaksiyon balonu içine Ru(II) kompleksi (0,0085 mmol), asetofenon (0,849 mmol) ve 4 mL 2-propanol ilave edildi, tepkime karışımı 82 °C ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklığa geldiğinde reaksiyon balonuna KOH (0,0849 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımından belli sürelerde alınan örnekler üzerine 3 mL dietileter ilave edildi. Kolondan geçirilen örnekler analiz edilmek üzere gaz kromatografisine verildi.

## BÖLÜM 4

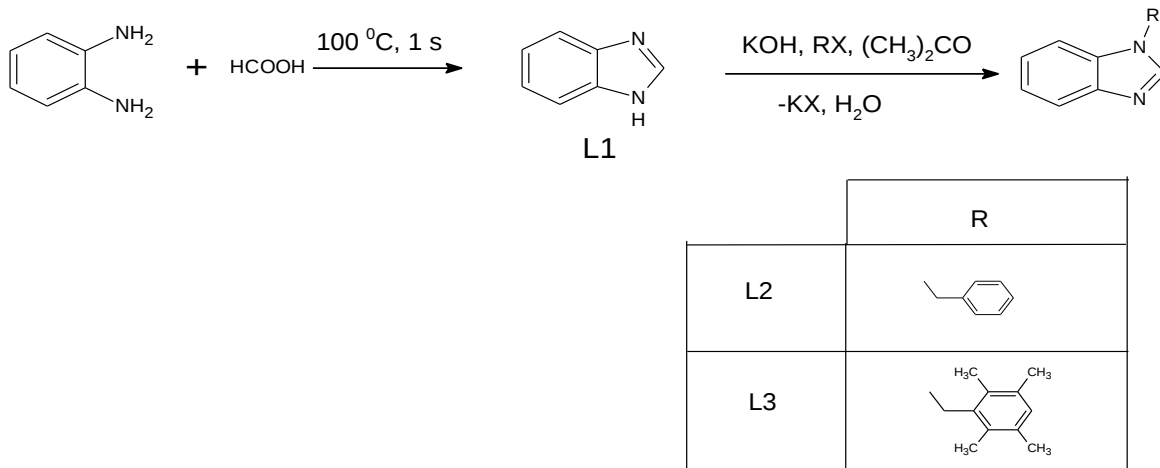
### ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada asetofenonun transfer hidrojenasyonu için benzimidazol ligantları içeren Ru(II) komplekslerinin sentezi hedeflenmiştir. Bu hedefe ulaşmak için, benzimidazol ve N-alkilasyon türevlerini içeren tekdişli L1-3 ligantları, 2,6-bis(benzimidazol)piridin ve N-alkilasyon türevlerini içeren L4-6 ligantları sentezlenmiştir. Bu ligantlardan K1-9 kompleksleri hazırlanmıştır.

#### 4.1. L1-6 Ligantlarının Sentezi

##### 4.1.1. L1-3 Ligantlarının sentez ve karakterizasyonu

L1 Ligandı literatürde bilinen yöntem modifiye edilerek o-fenilendiamin ile formik asidin 100 °C deki tepkimesinden açık sarı renkli bir katı olarak yüksek verimde sentezlendi (Ansari ve Lal, 2009). L1 Ligandının aseton içerisinde KOH ve RX (RX= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl ve 2,3,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl) ile tepkimesinden ise sırası ile L2 ve L3 ligantları açık sarı renkli katılar olarak yüksek verimle sentezlendi (Kore ve Srivastava, 2011) (Şekil 53). Ligantların erime noktaları Çizelge 1 de verildi. FT-IR spektrumları (Şekil 54) literatür ile uyumludur.

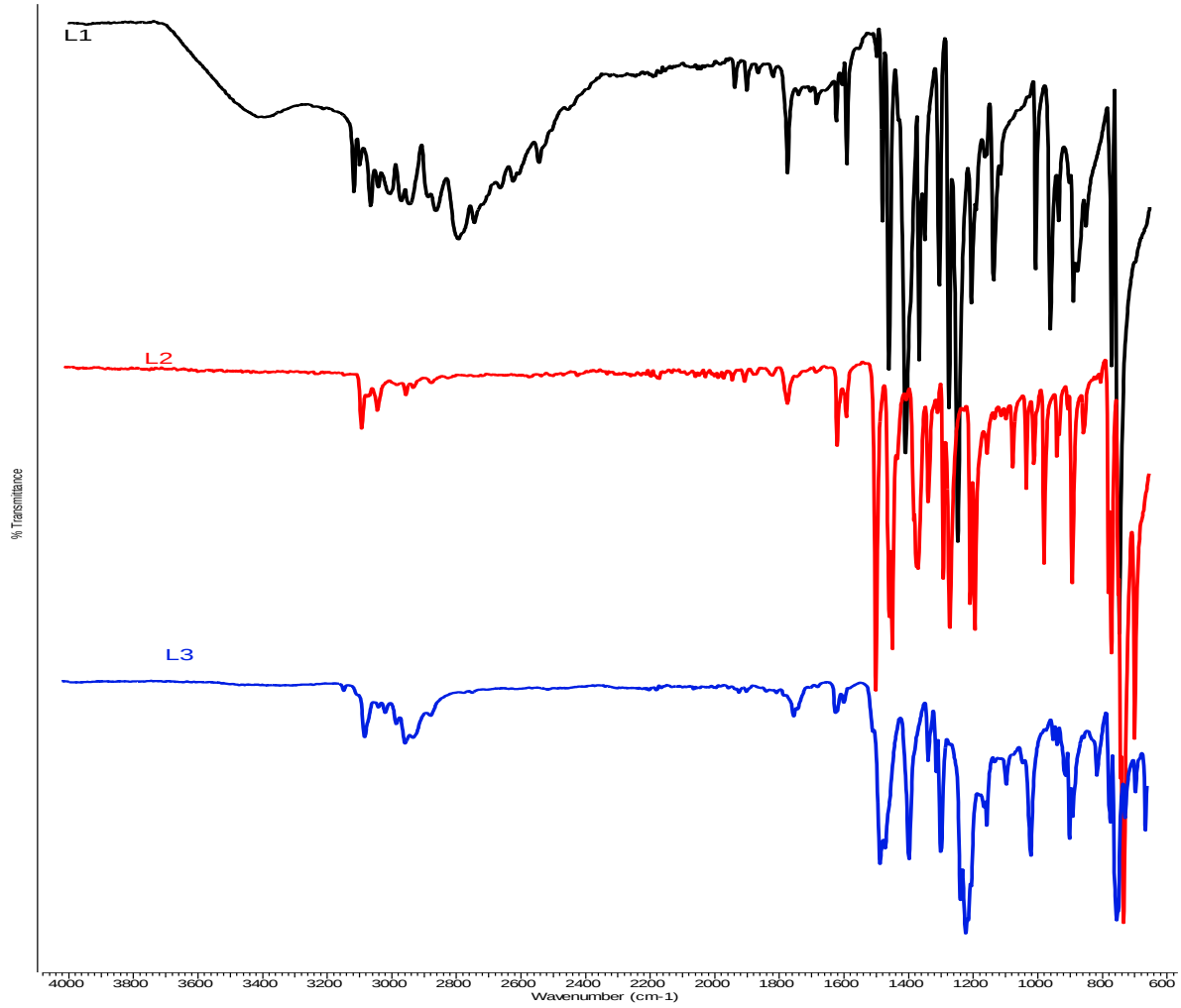


Şekil 53. L1-3 Ligantlarının sentezi.

Çizelge 1. L1-3 Ligantlarının erime noktaları (parantez içi literatür değeri)

| Ligant | Erime noktası (°C)    |
|--------|-----------------------|
| L1     | 171 °C(171 °C-173 °C) |
| L2     | 115 °C                |
| L3     | 180 °C                |

L1-3 Bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde karakteristik  $\nu_{(C=N)}$  gerilme titreşimleri L1 için 1620, L2 için 1613 ve L3 için 1612  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmektedir (Şekil 54).

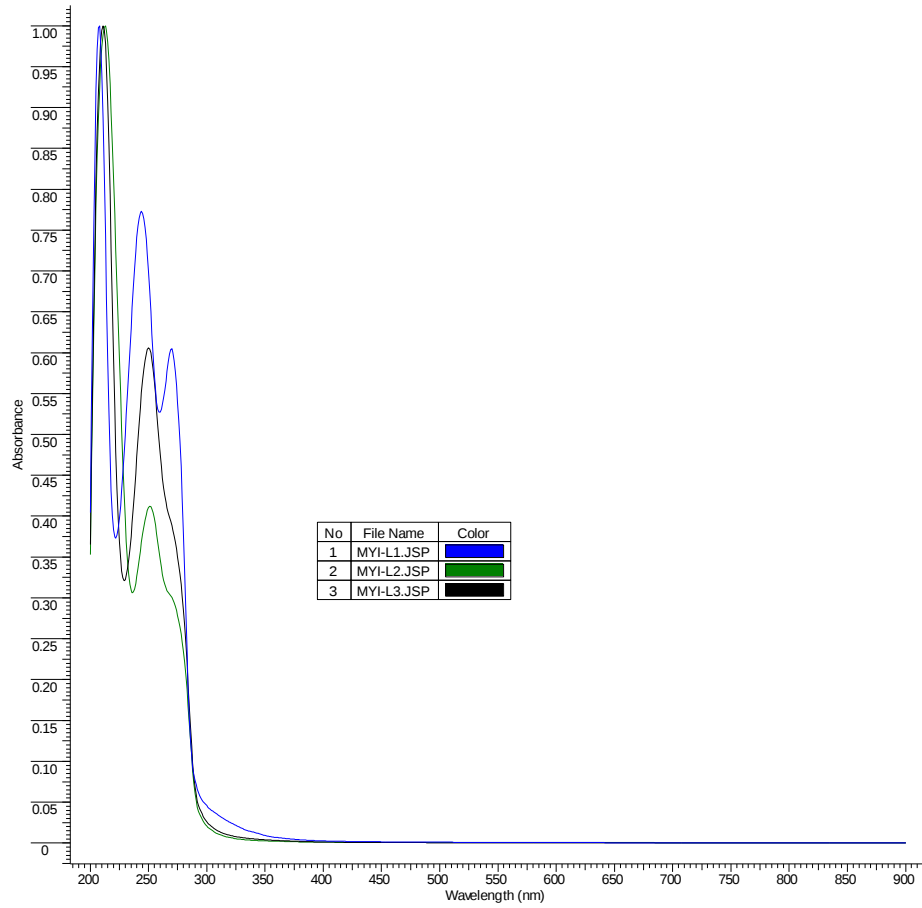


Şekil 54. L1-3 Ligantlarının FT-IR spektumları.

L1-3 ün UV-Vis spektrumları incelendiğinde ligantlara ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin 273-208 nm aralığında olduğu gözlenmiştir (Şekil 55), (Çizelge 2).

Çizelge 2. L1-3 Ligantlarının UV-Vis değerleri

| Ligant | $\pi \rightarrow \pi^*$ ( $\lambda$ , nm) |
|--------|-------------------------------------------|
| L1     | 208; 244; 270                             |
| L2     | 213; 251; 272                             |
| L3     | 211; 250; 273                             |



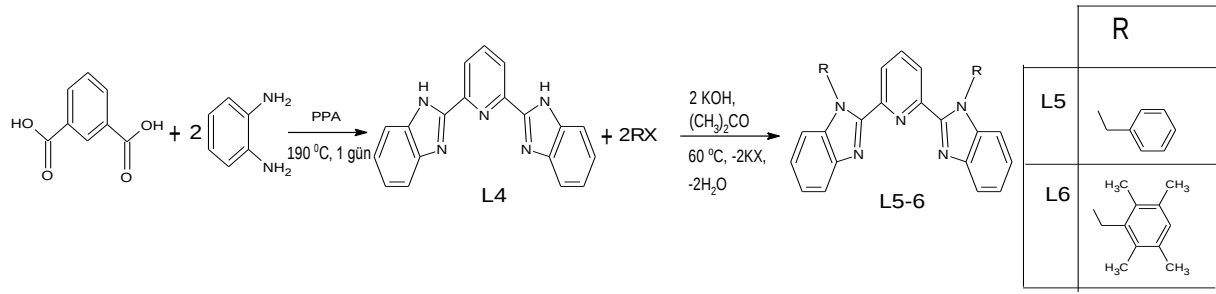
Şekil 55. L1-3 Ligantlarının UV-Vis spektumları.

#### 4.1.2. L4-6 Ligantlarının sentezi ve karakterizasyonu

L4 Ligantı literatürde bilinen yöntem modifiye edilerek %85 lik *o*-fosforik asit ile difosfor pentaoksitin 120 °C de ki muamelesi sonucu açığa çıkan polifosforik asit içerisinde *o*-fenilendiaminin piridin-2,6-dikarboksilik asit ile 190 °C deki tepkimesinden krem renkli bir katı olarak yüksek verimle sentezlendi (Addison, Burke., 1981). L4 ligantının aseton içerisinde KOH ve RX (RX= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl ve 2,3,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>1</sub>CH<sub>2</sub>Cl) ile tepkimesinden ise sırası ile L5 ve L6 ligantları sarı renkli katılar olarak yüksek verimlerde sentezlendi (Günnaz ve ark., 2011) (Şekil 56). Ligantların erime noktaları Çizelge 3 de verildi. FT-IR spektrumları (Şekil 57) literatür ile uyumludur.

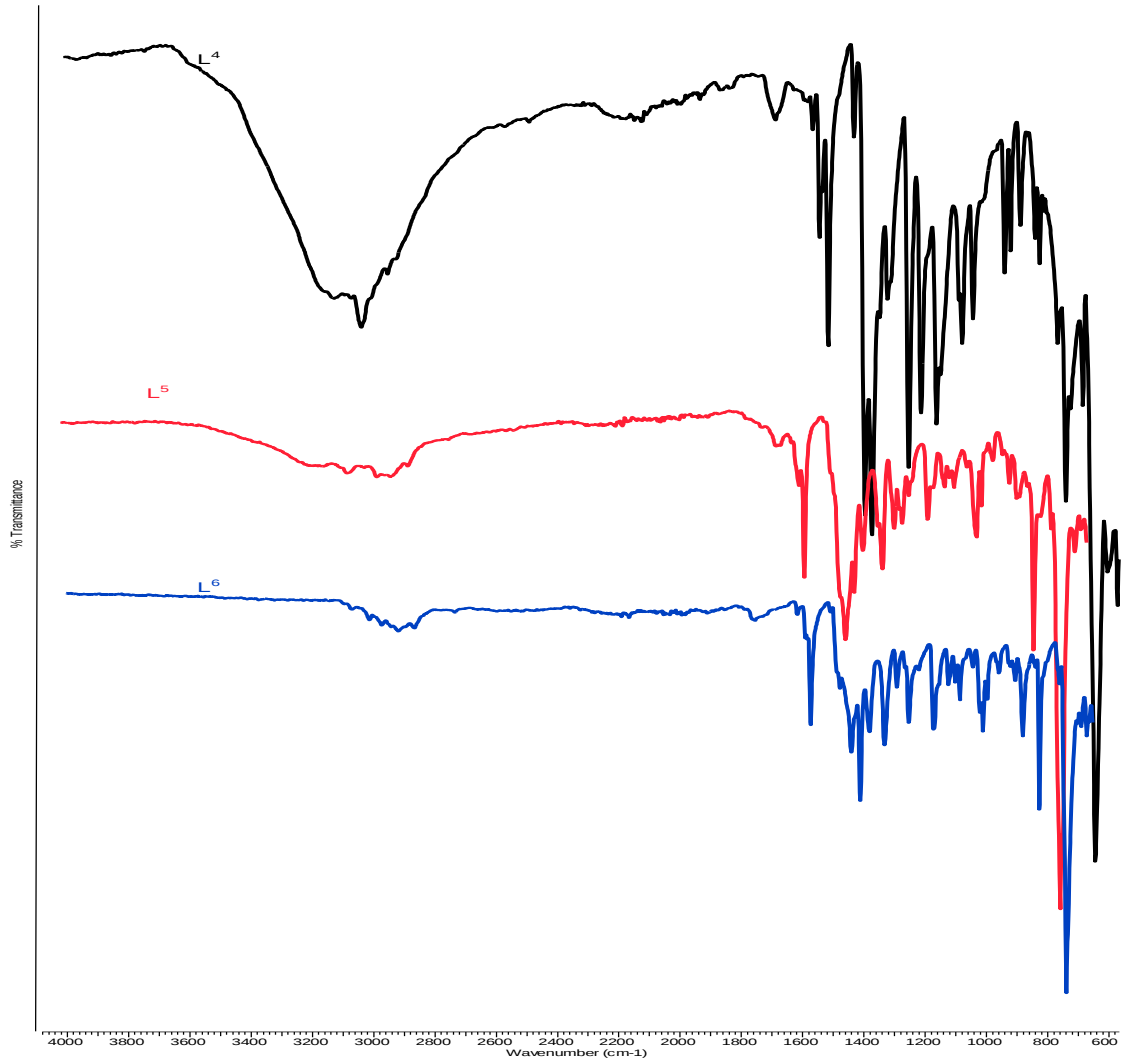
Çizelge 3. L4-6 Ligantlarının erime noktaları (parantez içi literatür değeri)

| Ligant | Erime noktası (°C)      |
|--------|-------------------------|
| L4     | >280 °C(318 °C -320 °C) |
| L5     | 240 °C                  |
| L6     | 263 °C                  |



Şekil 56. L4-6 Ligantlarının sentezi.

L4-6 bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde karakteristik  $\nu_{\text{(C=N)}}$  gerilme titreşimleri L4 için 1622, L5 için 1613 ve L6 için 1614  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmektedir (Şekil 57).

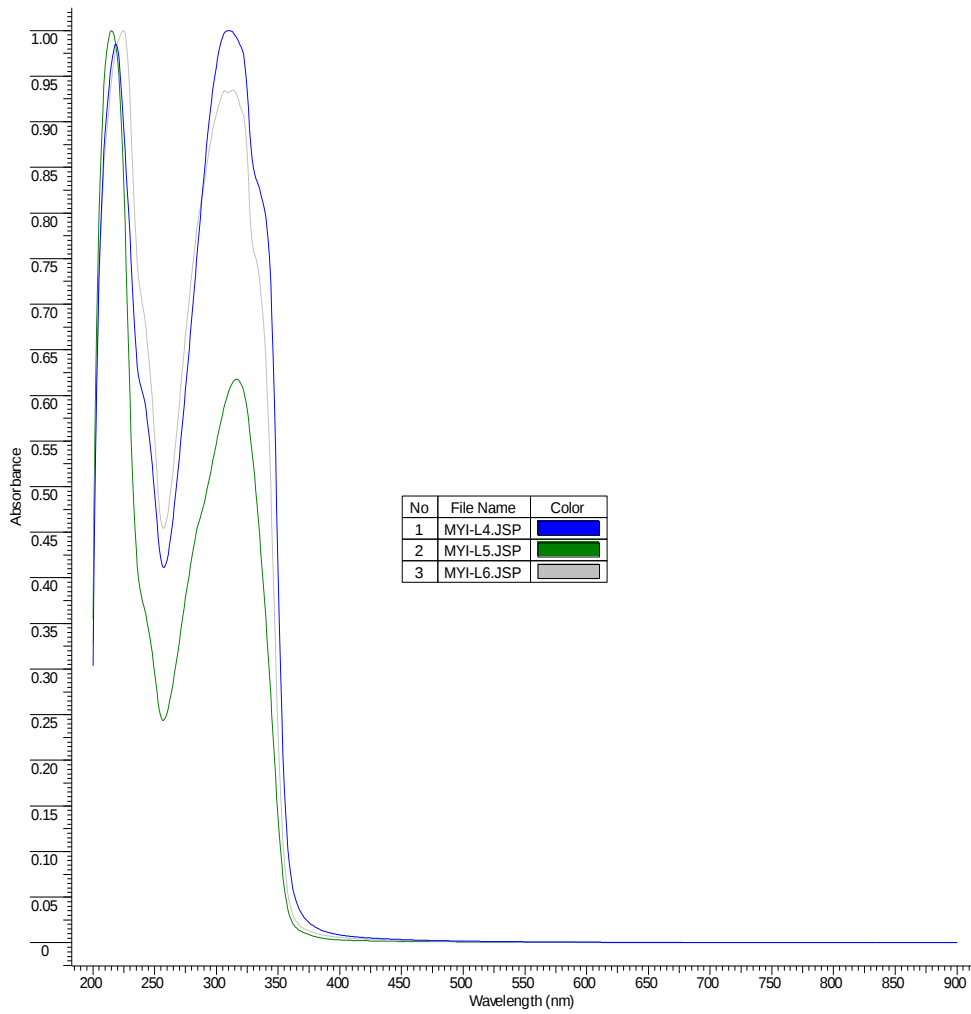


Şekil 57. L4-6 Ligantlarının FT-IR spektumları.

L4-6 ün UV-Vis spektrumları incelendiğinde ligantlara ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin 340-216 nm aralığında olduğu gözlenmiştir (Şekil 58), (Çizelge 4).

Çizelge 4. L4-6 Ligantlarının UV-Vis değerleri

| Ligant | $\pi \rightarrow \pi^*$ ( $\lambda$ , nm) |
|--------|-------------------------------------------|
| L4     | 219; 311                                  |
| L5     | 215; 316                                  |
| L6     | 225; 313                                  |

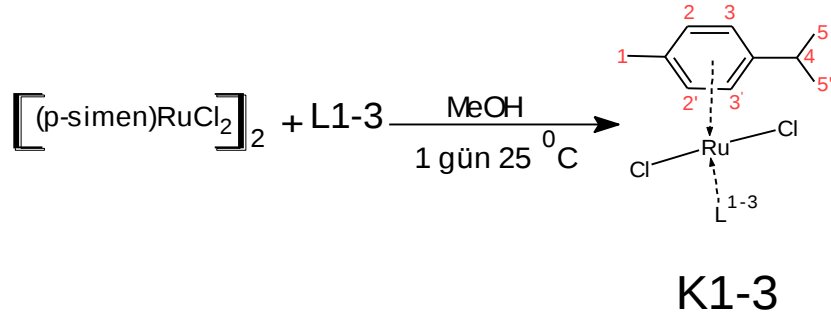


Şekil 58. L4-6 Ligantlarının UV-Vis spektumları.

## 4.2. K1-9 Komplekslerinin Sentezi

### 4.2.1. K1-3 Komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu

K1-3 Kompleksleri; [(*p*-simen)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> dimeri ile L1-3 ligantlarının metanol içerisinde oda sıcaklığında ki tepkimesinden sırasıyla turuncu, turuncu, sarı renkli katılar yüksek verimde sentezlendi (Şekil 59). Komplekslerin erime noktaları Çizelge 5 de verildi, FT-IR (Şekil 63), <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR (Şekil 60, 61, 62) spektrumları yapı ile uyumludur.

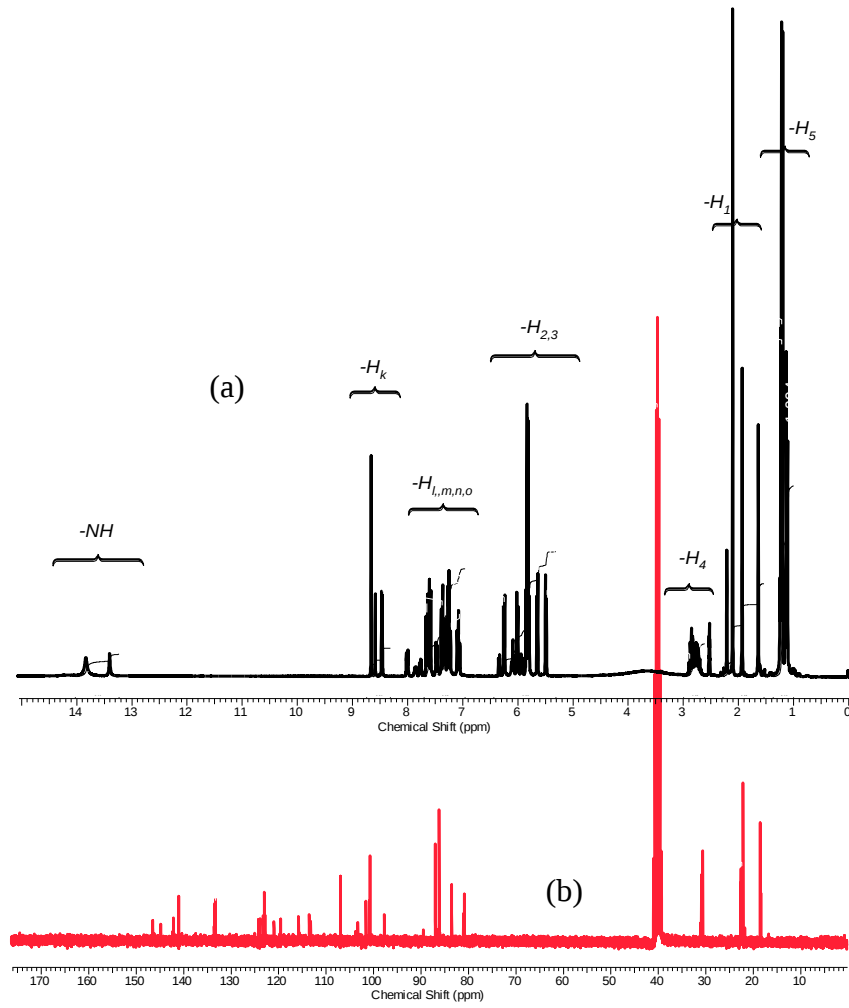


| K1 | K2 | K3 |
|----|----|----|
|    |    |    |

**Şekil 59. K1-3 Komplekslerinin sentezi ve NMR değerlendirmesi için protonların işaretlendirilmesi.**

**Çizelge 5. K1-3 Komplekslerinin erime noktaları**

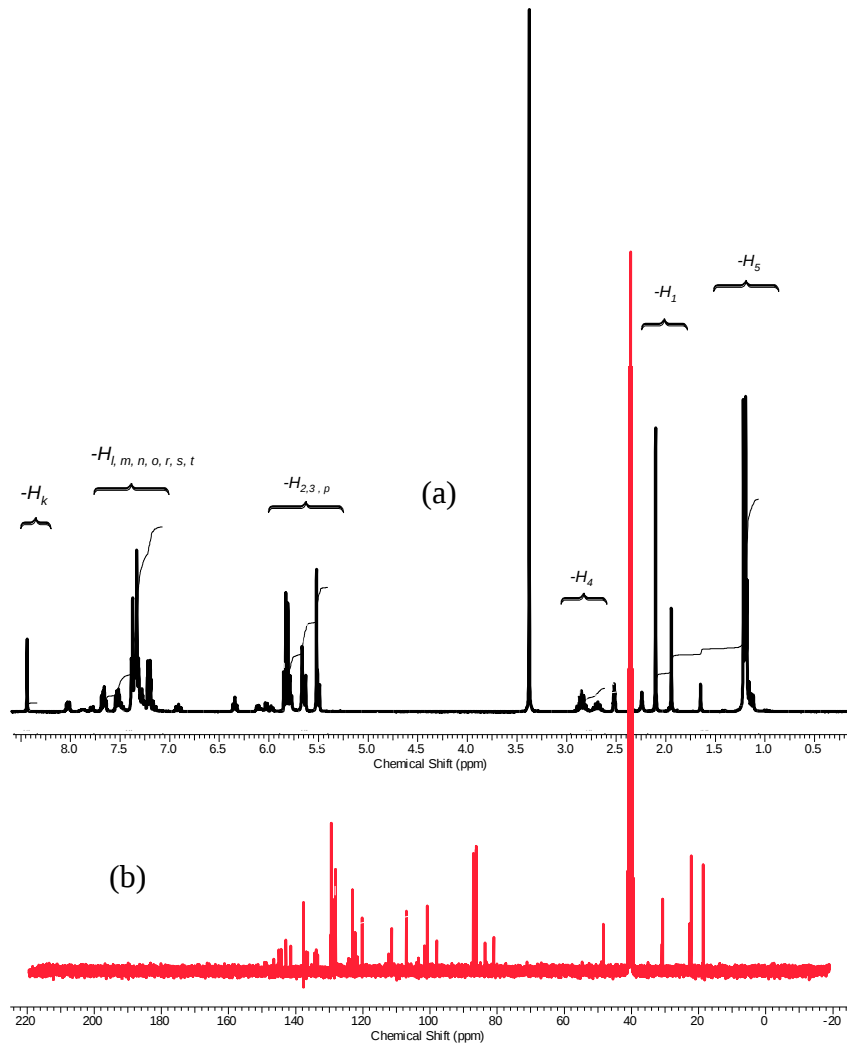
| Bileşik No | Erime noktası (°C) |
|------------|--------------------|
| K1         | 264 °C             |
| K2         | 248 °C             |
| K3         | 225 °C             |



Şekil 60. K1 Kompleksinin (a)  $^1\text{H}$ - NMR ve (b)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.

K1 Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde *p*-simen kısmına ait  $-\text{H}_5$  hidrojenlerinin 1,09-1,22 ppm aralığında altı protona eşdeğer pikler,  $-\text{H}_1$  hidrojenlerinin 1,91-2,20 ppm aralığında üç protona eşdeğer pikler,  $-\text{H}_4$  hidrojeninin 2,67-2,88 ppm de bir protona eşdeğer çoklu pik,  $-\text{H}_{2,3}$  hidrojenlerinin 5,47-6,24 ppm aralığında çoklu pikler olarak gözlenmektedir. K1 Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda L1 kısmına ait  $-\text{H}_{l,m,n,o}$  hidrojenleri 7,04-7,38 ppm aralığında çoklu pikler,  $-\text{H}_k$  hidrojeni 8,57-8,65 ppm aralığında,  $-\text{NH}$  protonu ise 13,39-13,82 ppm aralığında gözlenmektedir.

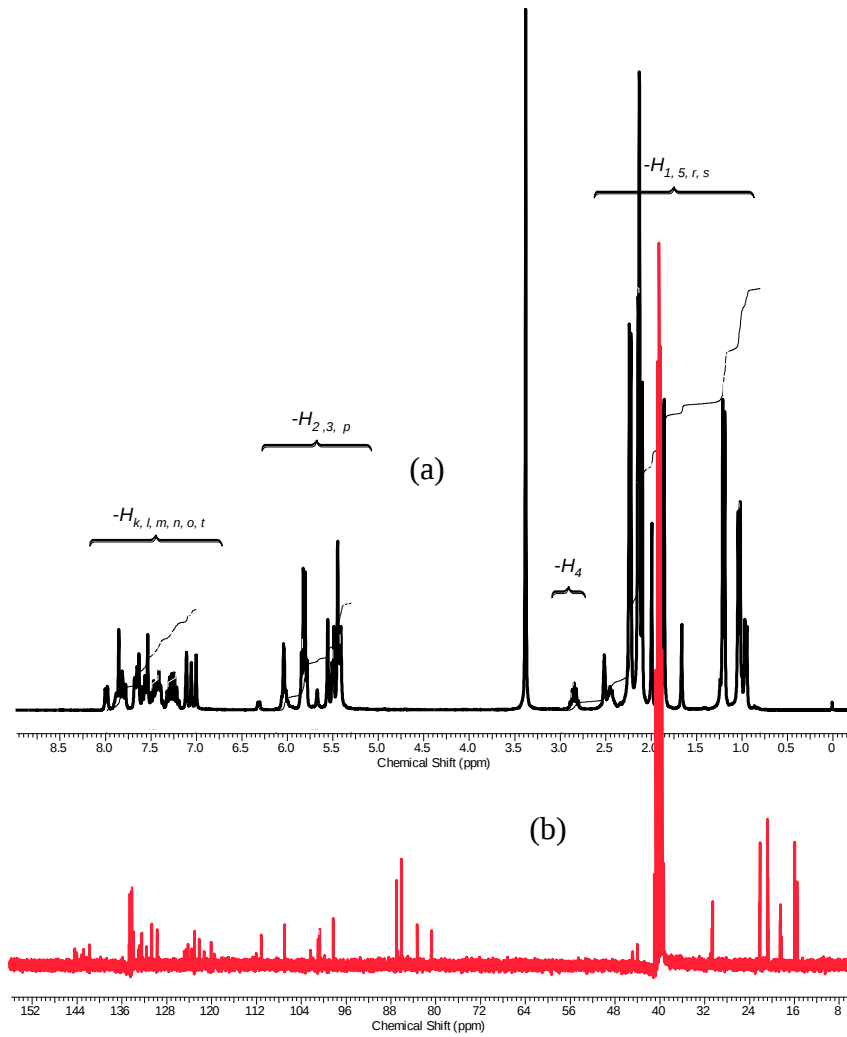
K1 Kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde *p*-simen kısmına ait alifatik C lar 18,4; 22,0; 22,5 ve 30,5 ppm de, yapıya ait diğer aromatik pikler ise 80,7; 83,4; 86,0; 86,9; 97,6; 101,0; 101,4; 106,8; 115,6; 122,8; 133,1; 140,9; 146,3 ppmde görülmektedir.



Şekil 61. K2 Kompleksinin (a)  $^1\text{H}$ - NMR ve (b)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.

K2 Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde  $-H_5$  hidrojenlerinin 1,19-1,21 ppm aralığında altı protona eşdeğer çoklu pikler,  $-H_1$  hidrojenlerinin 2,09 ppm de üç protona eşdeğer tekli pik,  $-H_4$  hidrojeninin 2,80-2,89 ppm de bir protona eşdeğer çoklu pik,  $-H_{2,3}$  ve  $-H_p$  hidrojenlerinin 5,49-5,84 ppm aralığında altı protona eşdeğer çoklu pikler,  $-H_{l,m,n,o,r,s,t}$  hidrojenlerinin 7,19-7,37 ppm aralığında dokuz protona eşdeğer çoklu pikler,  $-H_k$  hidrojeninin ise 8,43 ppm de bir protona eşdeğer tekli pik olarak sinyal verdiği gözlenmektedir.

K2 Kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde alifatik C lar 18,4; 22,0; 30,5; 48,1 ppm de, yapıya ait aromatik C ise 86,0; 86,9; 97,8; 100,6; 106,8; 110,2; 120,0; 122,1; 122,9; 127,9; 127,9; 129,2; 133,7; 137,5; 142,2; 142,7; 144,7 ppm de görülmektedir.

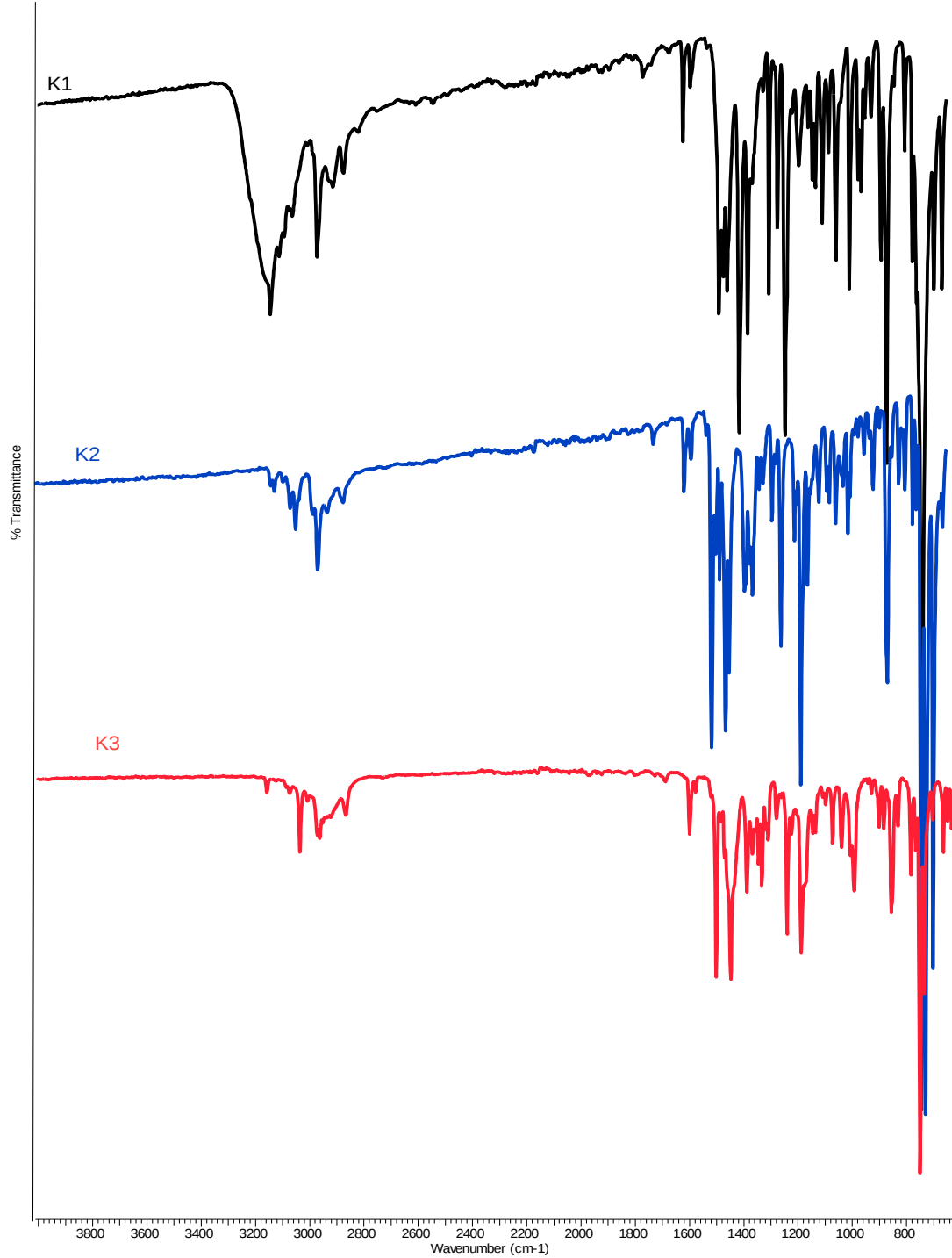


Şekil 62. K3 Kompleksinin (a)  $^1\text{H}$ - NMR ve (b)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.

K3 Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde  $-H_{1, 5, r, s}$  hidrojenlerinin 1,01-2,23 ppm aralığında 21 protona eşdeğer çoklu pikler,  $-H_4$  hidrojenlerinin 2,79-2,88 ppm de bir protona eşdeğer çoklu pik,  $-H_{2,3}$  ve  $-H_p$  hidrojenlerinin 5,40-6,03 ppm aralığında altı protona eşdeğer çoklu pikler,  $-H_{k,l,m,n,o,t}$  hidrojenlerinin 7,00-8,00 ppm aralığında beş protona eşdeğer çoklu pikler olarak sinyal verdiği gözlenmektedir.

K3 Kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde alifatik C lar 15,4; 15,8; 20,7; 22,0; 30,5; 43,9 ppm de, yapıya ait aromatik 80,6; 83,2; 86,0; 86,9; 98,2; 100,6; 100,9; 106,8; 111,0; 120,0; 122,1; 122,9; 129,6; 130,6; 132,3; 134,1; 134,5; 141,7; 144,3 C ise 86,0; 86,9; 97,8; 100,6; 106,8; 111,0; 120,0; 122,1; 122,9; 127,9; 127,9; 129,2; 133,7; 137,5; 142,2; 142,7; 144,7 ppm de görülmektedir.

K1-3 Komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde karakteristik  $\nu_{(C=N)}$  gerilme titreşimleri K1 için 1622 (serbest L1 için 1620), K2 için 1614 (serbest L2 için 1613) ve K3 için 1611 (serbest L3 için 1612)  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmektedir (Şekil 63).

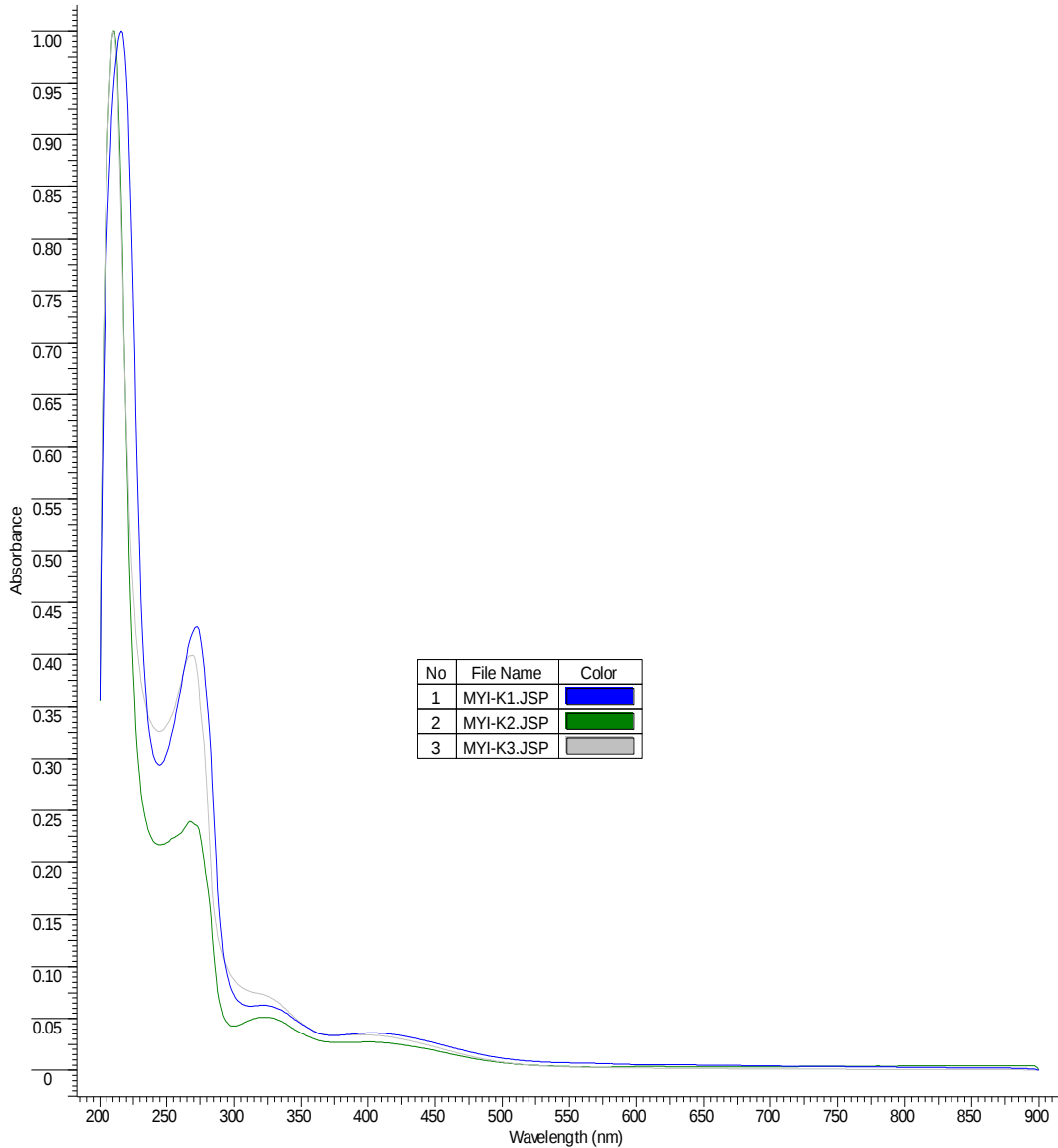


Şekil 63. K1-3 Komplekslerinin FT-IR spektumları.

K1-3 Komplekslerinin UV-Vis spektrumları incelendiğinde spektrumların 4 temel bölgeye ayrıldığı gözlenmektedir. Bunlarda 320 ve 405 nm civarında bulunan iki pik MLYT geçişleri 210 ve 275 nm civarında bulunan pikler ise ligantlara ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleridir (Şekil 64), (Çizelge 6).

**Çizelge 6. K1-3 Komplekslerinin UV-Vis değerleri**

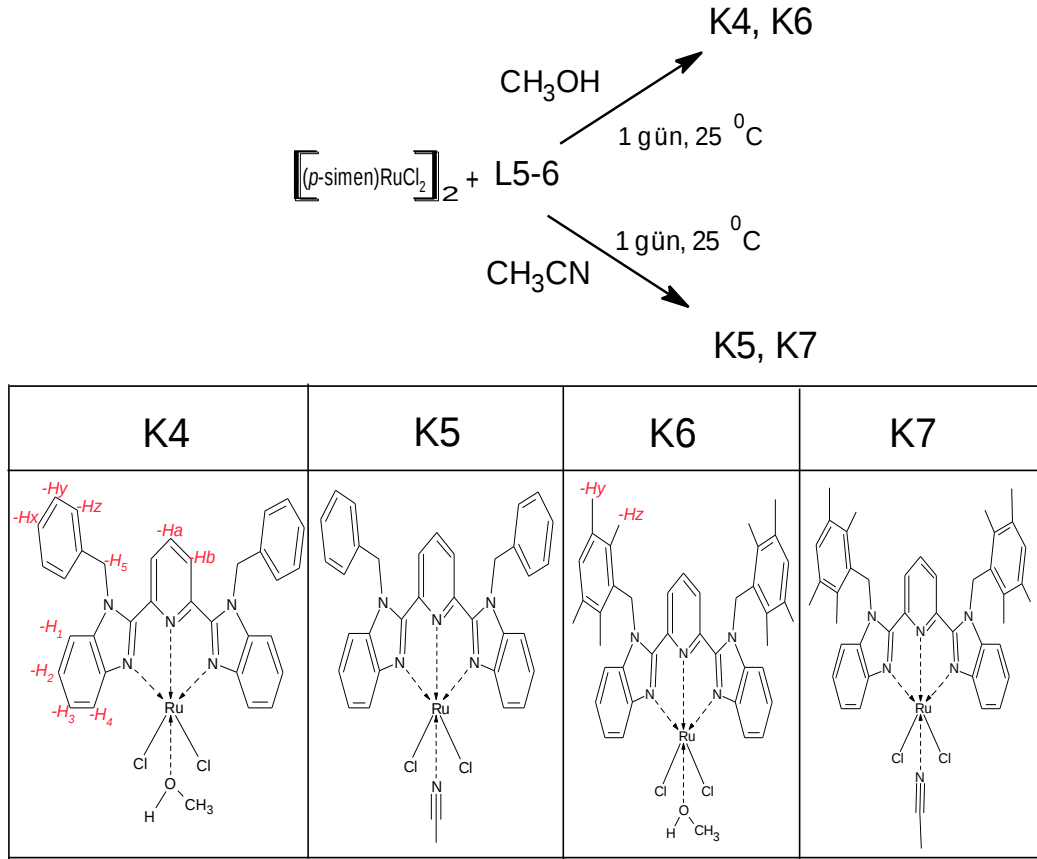
| Kompleks | $\pi \rightarrow \pi^*$ ( $\lambda$ , nm) | Ru( $(d\pi) \rightarrow \pi^*$ ) (MLYT), ( $\lambda$ , nm) |
|----------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| K1       | 216; 274                                  | 325; 404                                                   |
| K2       | 211; 268                                  | 324; 403                                                   |
| K3       | 210; 269                                  | 324; 398                                                   |



**Şekil 64. K1-3 Komplekslerinin UV-Vis spektrumları.**

#### 4.2.2. K4-7 Komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu

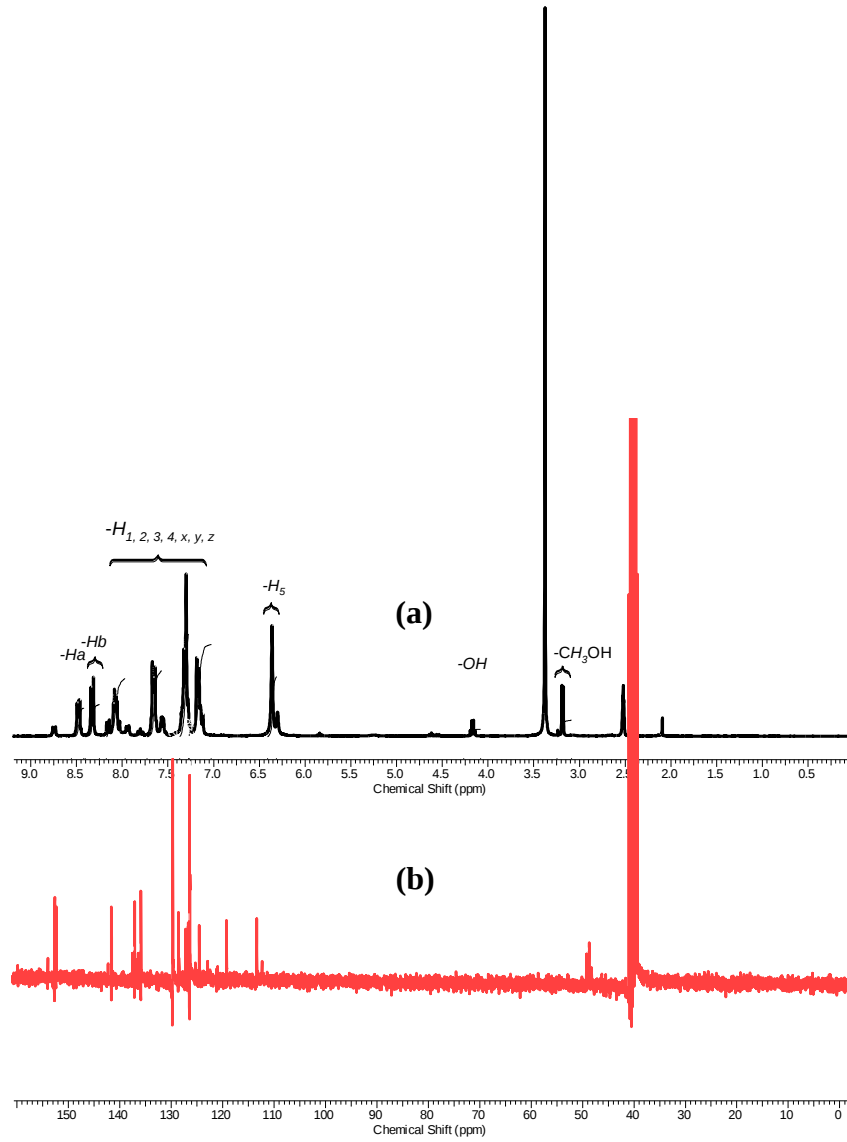
K4-7 Kompleksi literatürde bilinen yöntem modifiye edilerek  $[(p\text{-simen})\text{RuCl}_2]_2$  dimeri ile L5-6 ligantlarının metanol veya asetonitril içersinde oda sıcaklığında ki muamelesinden sırasıyla siyah, koyu mor, kahverengi, kahverengi katılar yüksek verimle sentezlendi (Şekil 65) (Dayan ve ark., 2012). Komplekslerin erime noktaları Çizelge 7 de verildi. FT-IR (Şekil 70, 71),  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR (Şekil 66, 67, 68, 69) spektrumları yapı ile uyumludur.



Şekil 65. K4-7 Komplekslerinin sentezi ve NMR değerlendirmesi için protonların işaretlendirilmesi.

Çizelge 7. K4-7 Komplekslerinin erime noktaları

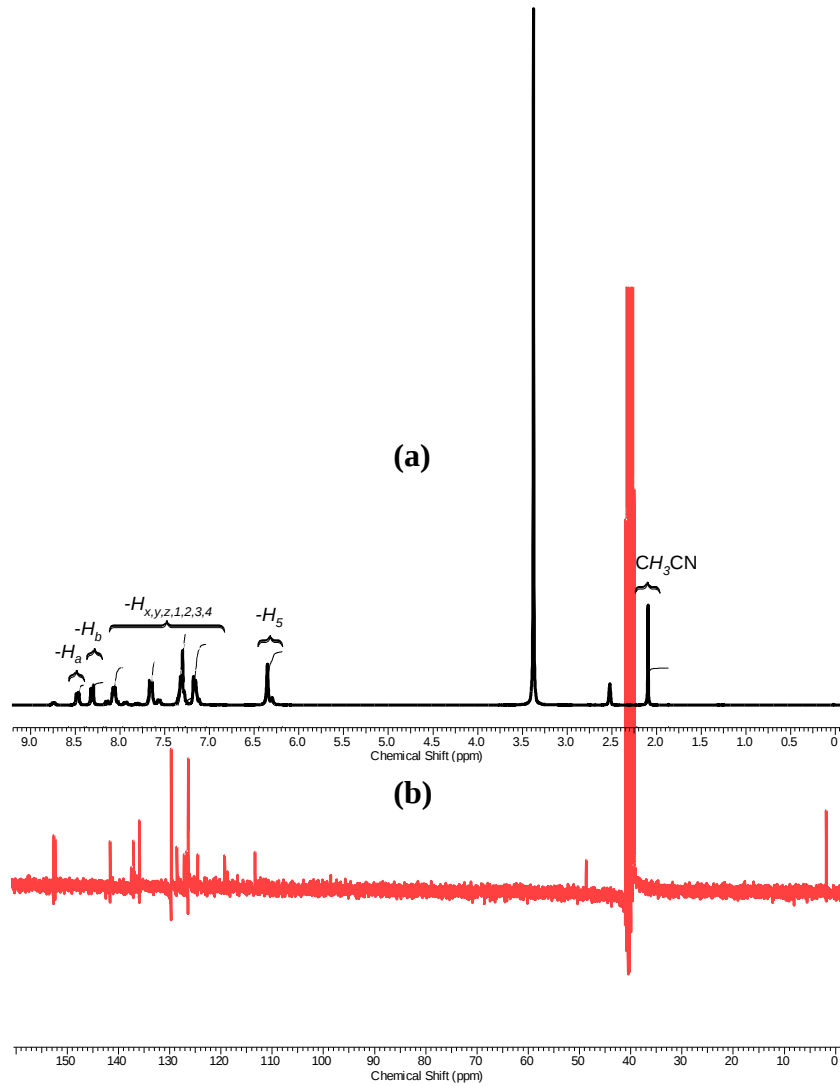
| Bileşik No | Erime noktası (°C) |
|------------|--------------------|
| K4         | >280°C             |
| K5         | >280°C             |
| K6         | >280°C             |
| K7         | >280°C             |



Şekil 66. K4 Kompleksinin (a)  $^1\text{H}$ -NMR ve (b)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.

K4 Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde  $\text{CH}_3\text{OH}$  hidrojenleri 3,17 ppm de üç protona eşdeğer ikili,  $-OH$  hidrojeninin 4,13-4,18 ppm aralığında bir protona eşdeğer çoklu,  $-H_5$  hidrojenlerinin 6,35 ppm de dört protona eşdeğer tekli,  $-H_{x,y,z}$  hidrojenleri 7,11-7,32 ppm aralığında 10 protona eşdeğer çoklu pikler,  $-H_{1,2,3,4}$  hidrojenleri 7,63-8,09 ppm aralığında sekiz protona eşdeğer çoklu pikler,  $-H_b$  hidrojenleri 8,32 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik,  $-H_a$  hidrojeni ise 8,47 ppm de bir protona eşdeğer üçlü pik olarak gözlenmektedir.

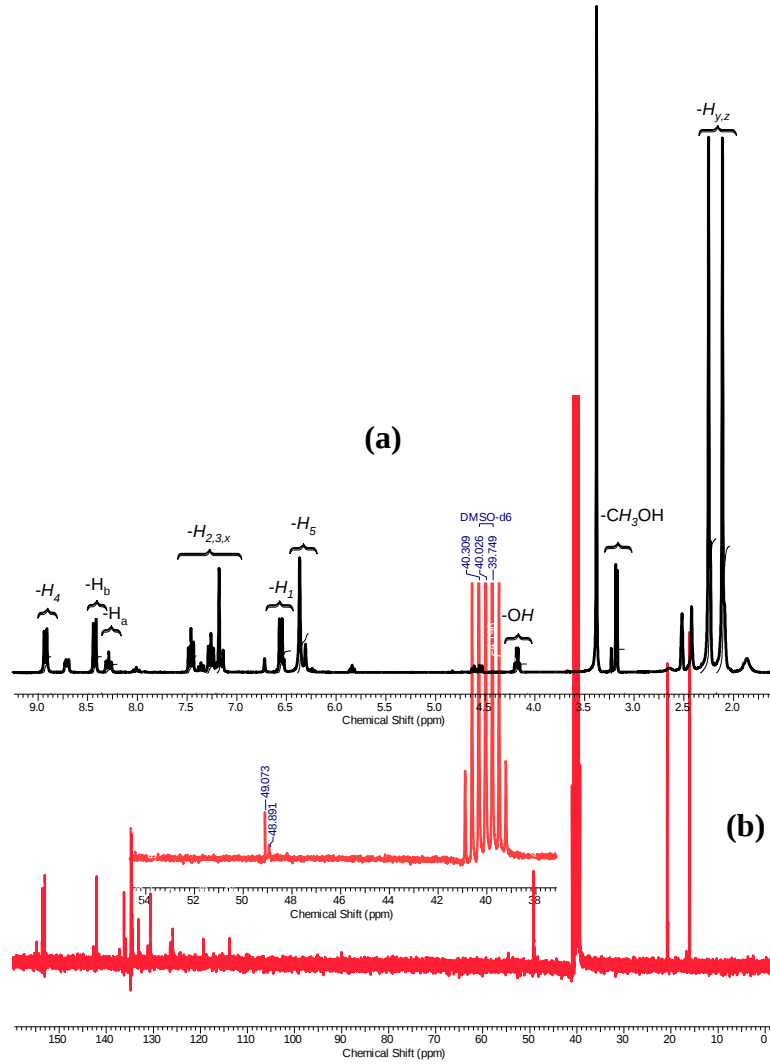
K4 Kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde alifatik C lar 48,6 ve 49,1 ppm de, yapıya ait diğer aromatik pikler ise 112,2; 113,2; 119,1; 122,8; 124,4; 126,3; 126,6; 127,0; 128,4; 129,5; 135,7; 136,3; 136,9; 137,4; 141,5; 142,1; 152,2; 152,5; 153,8 ppm de gözlenmektedir.



Şekil 67. K5 Kompleksinin (a)  $^1\text{H}$ -NMR ve (b)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.

K5 Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde  $\text{CH}_3\text{CN}$  hidrojenlerinin 2,09 ppm de üç protona eşdeğer tekli,  $-H_5$  hidrojenlerinin 6,34 ppm de dört protona eşdeğer tekli,  $-H_{x,y,z}$  hidrojenleri 7,15-7,32 ppm aralığında 10 protona eşdeğer çoklu pikler,  $-H_{1,2,3,4}$  hidrojenleri 7,63-8,07 ppm aralığında sekiz protona eşdeğer çoklu pikler,  $-H_b$  hidrojenleri 8,31 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik,  $-H_a$  hidrojeni ise 8,46 ppm de bir protona eşdeğer üçlü pik olarak gözlenmektedir.

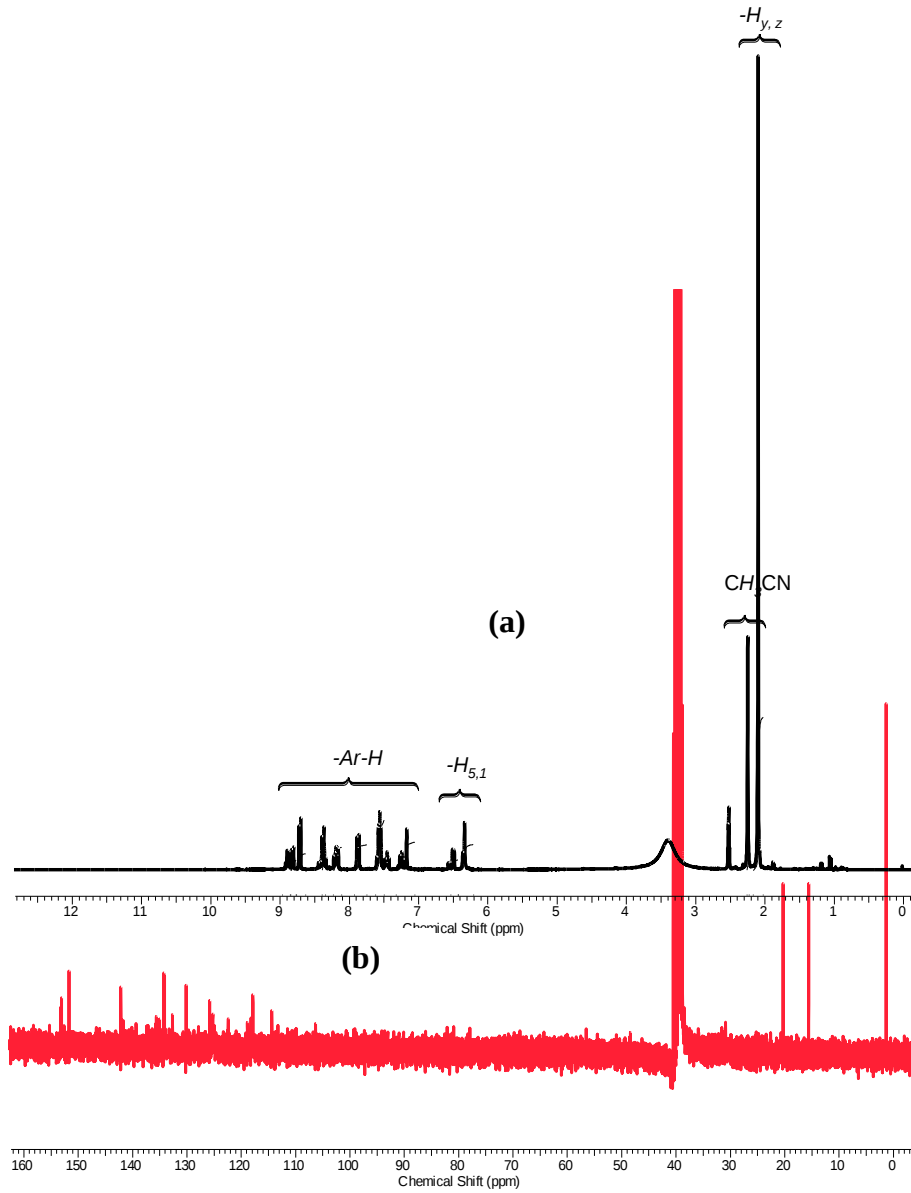
K5 Kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde alifatik C lar 1,7 ve 48,5 ppm de, yapıya ait diğer aromatik pikler ise 113,9; 119,1; 124,4; 126,2; 126,6; 127,0; 128,4; 129,5; 135,7; 136,9; 137,3; 141,4; 152,2; 152,5 ppm de gözlenmektedir.



Şekil 68. K6 Kompleksinin (a)  $^1\text{H}$ -NMR ve (b)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.

K6 Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde  $-H_y$  ve  $-H_z$  hidrojenlerinin 2,11 ve 2,24 ppm lerde 12 protona eşdeğer iki tane tekli,  $\text{CH}_3\text{OH}$  hidrojenlerinin 3,17 ppm de üç protona eşdeğer ikili,  $-OH$  hidrojeninin 4,15-4,20 ppm aralığında çoklu,  $-H_5$  hidrojenlerinin 6,36 ppm de dört protona eşdeğer tekli,  $-H_1$  hidrojenlerinin 6,54 ppm de iki protona eşdeğer ikili,  $-H_x$  hidrojenlerinin 7,17 ppm de iki protona eşdeğer tekli,  $-H_2$  hidrojenlerinin 7,25 ppm de iki protona eşdeğer üçlü,  $-H_3$  hidrojenlerinin 7,45 ppm de iki protona eşdeğer üçlü,  $-H_a$  hidrojeni ise 8,28 ppm de bir protona eşdeğer üçlü pik,  $-H_b$  hidrojenleri 8,42 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik ve  $-H_4$  hidrojenleri 8,92 ppm de iki protona eşdeğer ikili pikler olarak gözlenmektedir.

K6 Kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde alifatik C lar 16,0; 20,7; 48,9 ve 49,1 ppm de, yapıya ait diğer aromatik pikler ise 113,7; 119,2; 125,7; 126,2; 130,5; 131,0; 133,0; 134,5; 135,8; 136,1; 137,1; 141,9; 142,6; 152,9; 153,5; 154,6 ppm de gözlenmektedir.

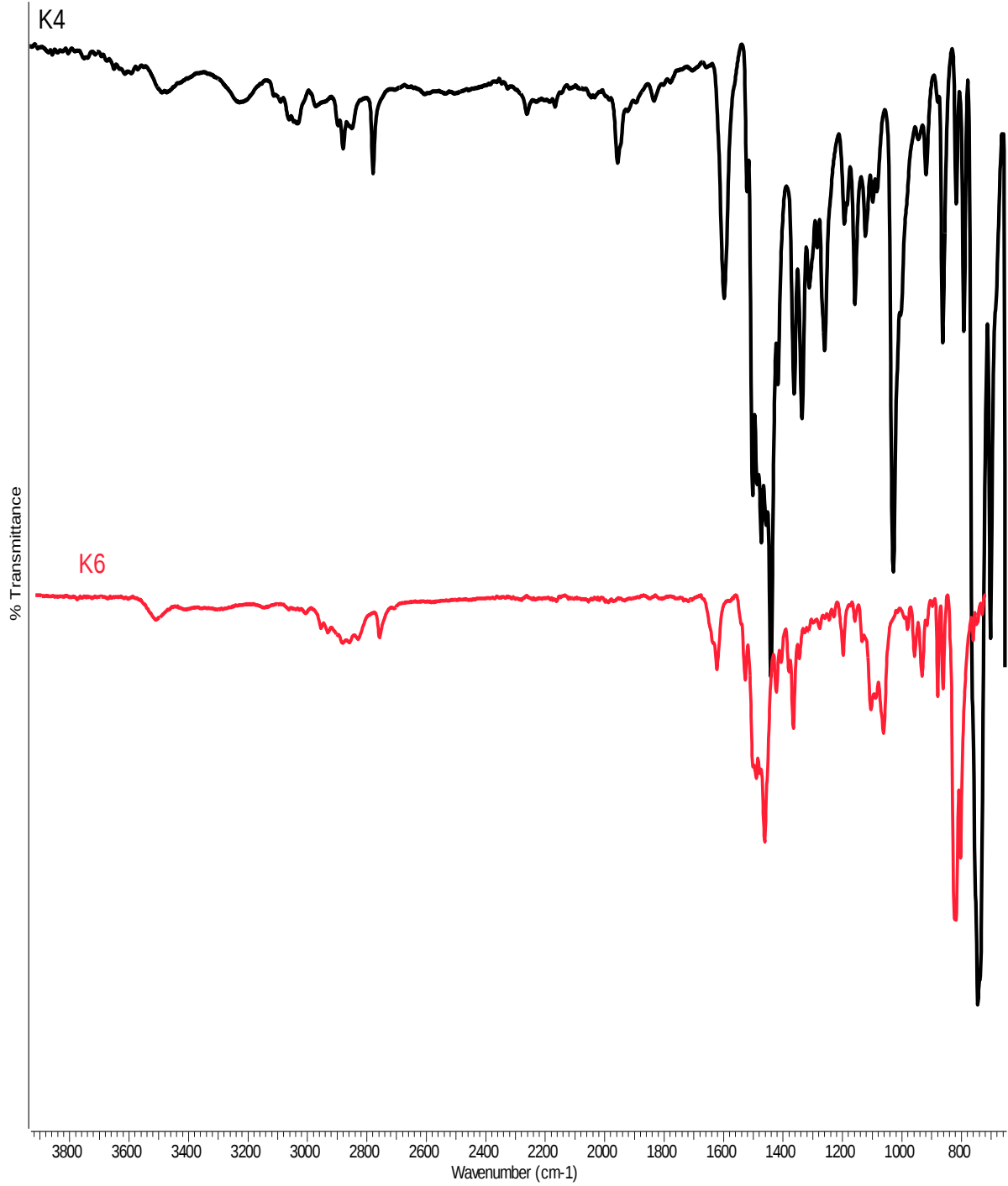


Şekil 69. K7 Kompleksinin (a)  $^1\text{H}$ -NMR ve (b)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.

K7 Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde  $-\text{H}_y$  ve  $-\text{H}_z$  hidrojenlerinin 2,08 ppmde 24 protona eşdeğer tekli,  $\text{CH}_3\text{CN}$  hidrojenlerinin 2,24 ppm de üç protona eşdeğer tekli,  $-\text{H}_5$  hidrojenlerinin 6,33 ppm de dört protona eşdeğer tekli,  $-\text{H}_1$  hidrojenlerinin 6,48 ppm de iki protona eşdeğer ikili, diğer aromatik hidrojenlerin ise 7,160-8,84 ppm aralığında geldiği gözlenmektedir.

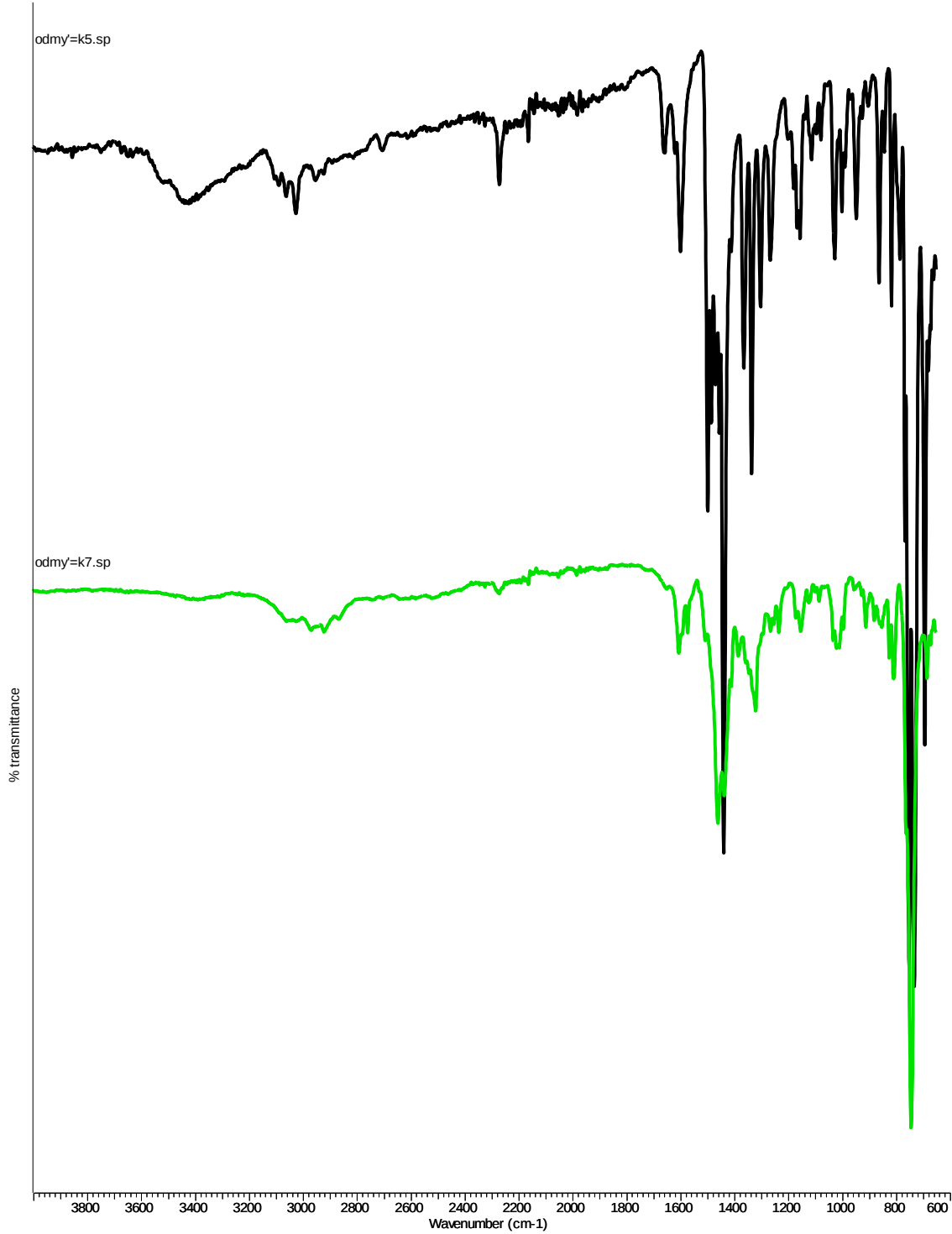
K7 Kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde alifatik C lar 1,2; 15,4; 20,1 ve 48,2 ppm de, yapıya ait diğer aromatik pikler ise 106,2; 114,2; 117,7; 118,7; 118,7; 122,3; 125,1; 125,6; 130,0; 132,5; 134,1; 134,9; 135,5; 142,0; 151,6 ve 152,9 ppm de gözlenmektedir.

Yapısal benzerliklerinin karşılaştırılabilmesi için K4 ve K6'nın FT-IR spektrumları karşılaştırılmalı olarak Şekil 70'de verilmiştir. Şekil 70'de  $\nu_{(C=N)}$  titreşimleri K4 için 1615 ve 1595  $\text{cm}^{-1}$  K6 için ise 1612 ve 1599  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmektedir. her iki kompleks için  $\nu_{(OH)}$  gerilim titreşimleri sırasıyla 3486 ve 3575  $\text{cm}^{-1}$  gözlenmektedir.



Şekil 70. K4 ve K6 Komplekslerinin FT-IR spektrumları.

Yapısal benzerliklerinin karşılaştırılabilmesi için K5 ve K7'nin FT-IR spektrumları karşılaştırılmalı olarak Şekil 71 de verilmiştir. Şekil 71 de  $\nu_{(C=N)}$  titreşimleri K5 için 1619 ve 1599  $\text{cm}^{-1}$  K7 için ise 1606 ve 1591  $\text{cm}^{-1}$  de.  $\text{CH}_3\text{CN}$  deki  $\nu_{(C-N)}$  gerilim titreşimi K5 için 2270 ve K7 için 2290  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmektedir.

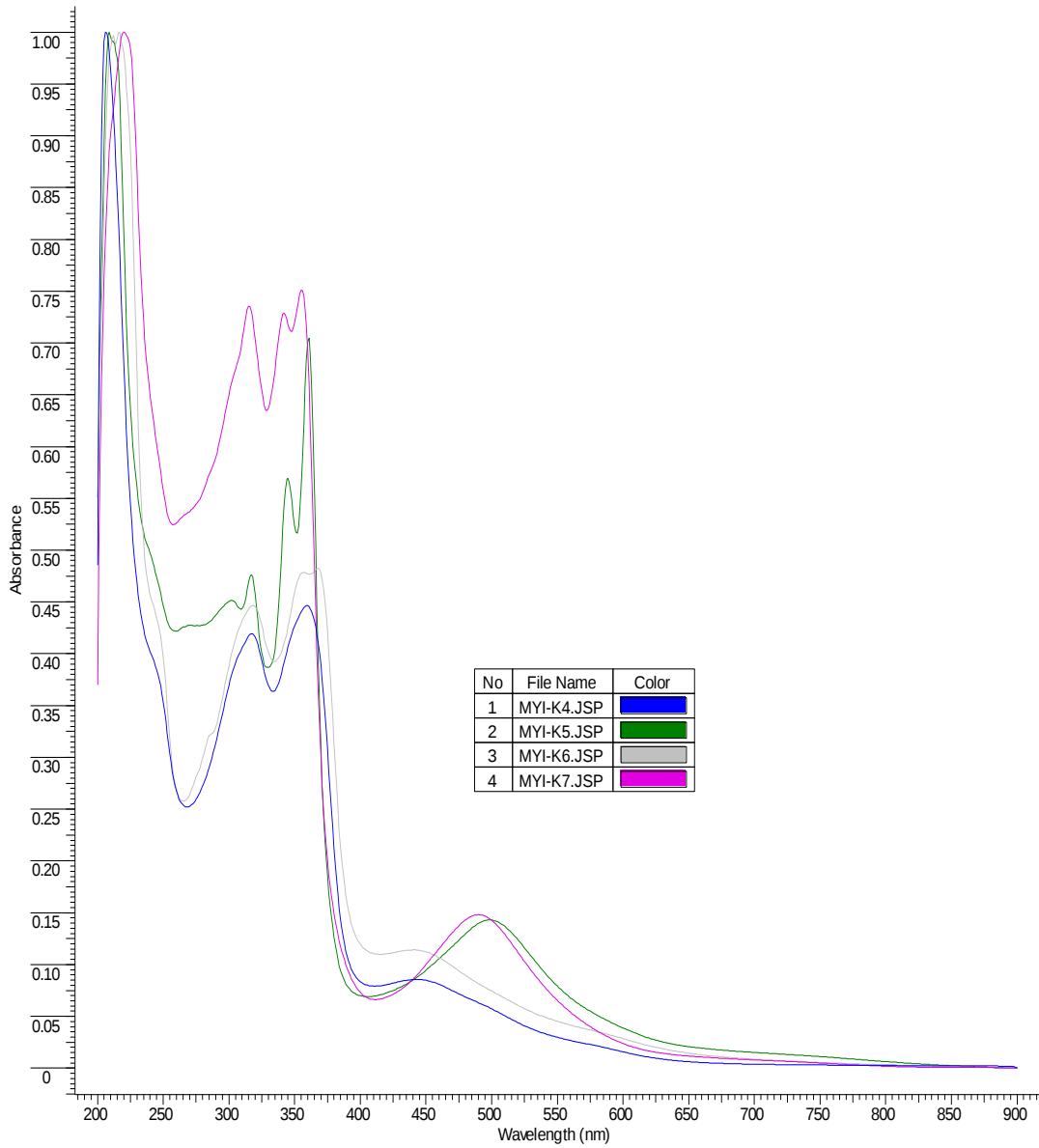


Şekil 71. K5 ve K7 Komplekslerinin FT-IR spektrumları.

K4-7 Komplekslerinin UV-Vis spektrumları incelendiğinde 300 nm nin üzerinde MLYT geçişlerinin 210-220 nm civarında ise  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin varlığı görülmektedir (Şekil 72), (Çizelge 8).

**Çizelge 8. K4-7 Komplekslerinin UV-Vis değerleri**

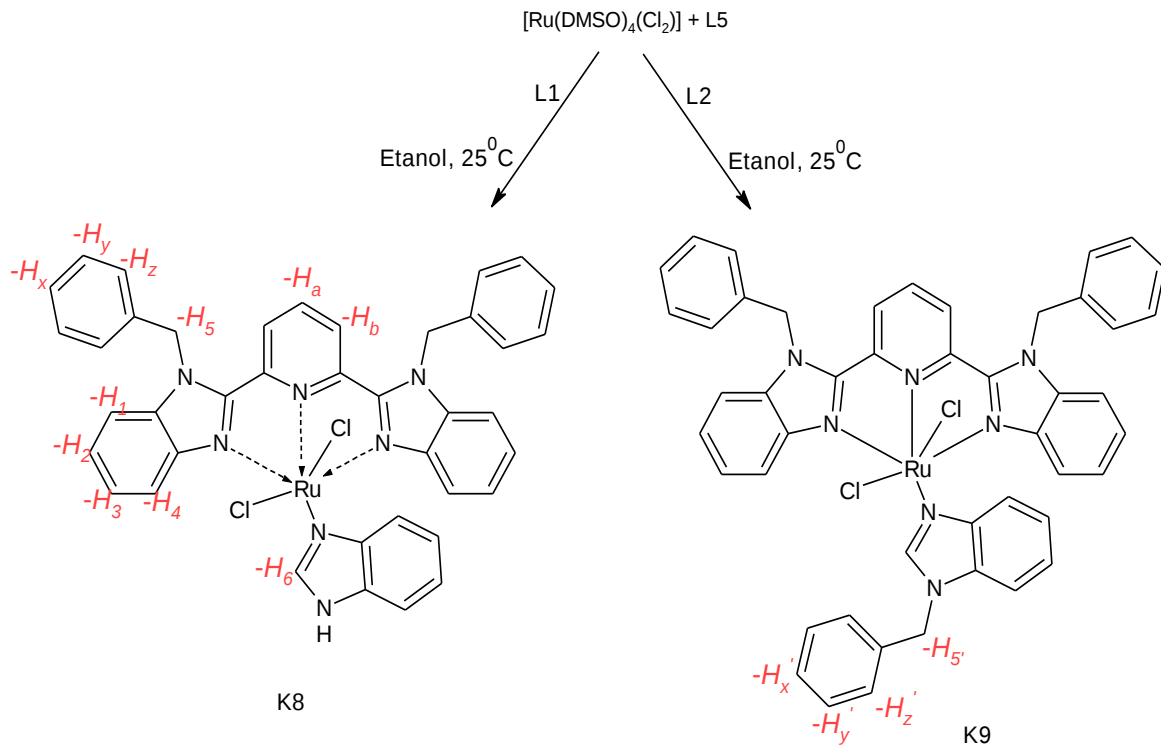
| Kompleks | $\Pi \rightarrow \pi^*$ ( $\lambda$ , nm) | Ru( $(d\pi) \rightarrow \pi^*$ ) (MLYT), ( $\lambda$ , nm) |
|----------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| K4       | 205                                       | 318; 360; 444                                              |
| K5       | 209                                       | 317; 345; 361; 499                                         |
| K6       | 214                                       | 318; 357; 368; 441                                         |
| K7       | 219                                       | 315; 341; 356; 490                                         |



**Şekil 72. K4-7 Komplekslerinin UV-Vis spektrumları.**

#### 4.2.3. K8-9 Komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu

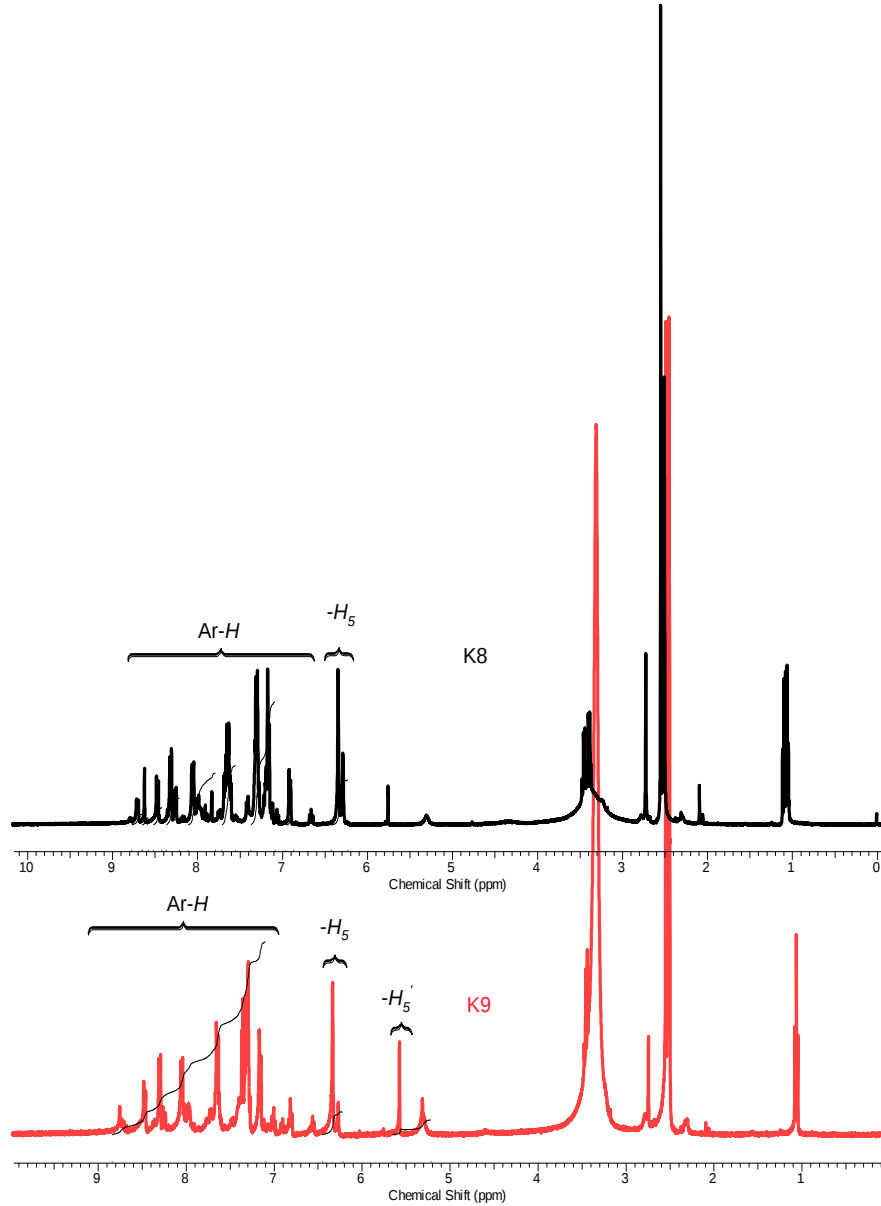
Yapısında tekdişli ve üçdişli benzimidazol ligantlarını aynı anda içeren karışık ligantlı komplekslerin sentezine yönelik çalışmalarımız nihayetinde K8-9 komplekslerini  $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4(\text{Cl}_2)]$  ile L5 varlığında sırası ile L1 ve L2 ligantları ile etanol içerisindeki tepkimeden koyu kahverengi katılar olarak elde edildi (Şekil 73). Komplekslerin erime noktaları Çizelge 9 da verildi. Komplekslere ait FT-IR (Şekil 75) ve  $^1\text{H}$ -NMR (Şekil 74) spektrumları yapı ile uyumludur. Çözünürlük sorunlarından dolayı bu bileşiklerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları alınamamıştır.



Şekil 73. K8-9 Komplekslerinin sentezi ve NMR değerlendirmesi için protonların işaretlendirilmesi.

Çizelge 9. K8-9 Komplekslerinin erime noktaları

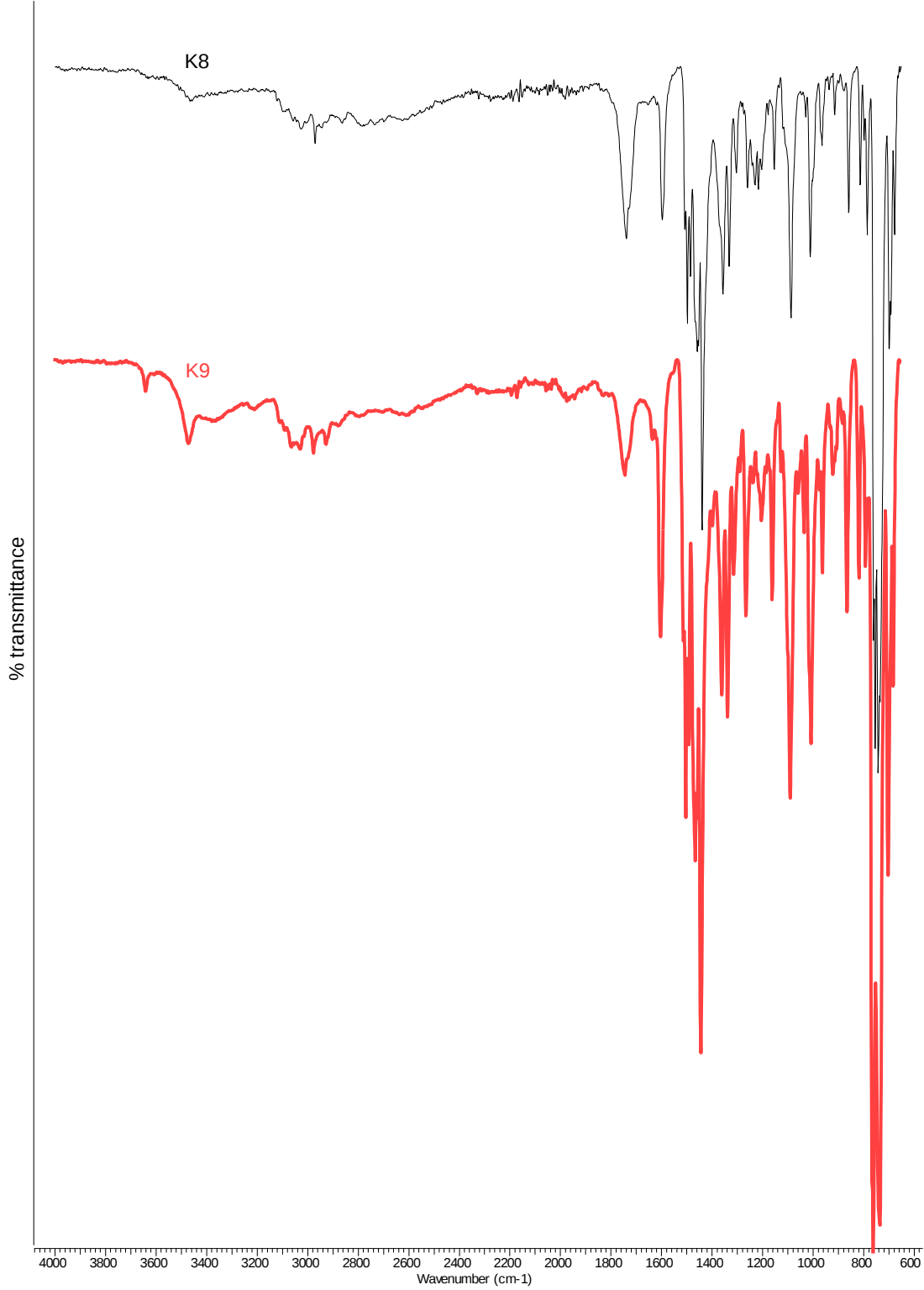
| Bileşik No | Erime noktası (°C) |
|------------|--------------------|
| K8         | >280°C             |
| K9         | >280°C             |



**Şekil 74. K8 ve K9 Komplekslerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları.**

K8 Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde  $-H_5$  hidrojenleri 6,33 ppm de dört protona eşdeğer ikili pik, diğer aromatik hidrojenler ise 6,89-8,71 ppm aralığında 26 protona eşdeğer çeşitli pikler olarak gözlenmektedir. Benzer şekilde K9 kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde  $-H_5'$  hidrojenleri 5,57 ppm de iki protona eşdeğer tekli pik,  $-H_5$  hidrojenleri 6,33 ppm de dört protona eşdeğer tekli pik, diğer aromatik hidrojenler ise 7,14-8,74 ppm aralığında 31 protona eşdeğer çeşitli pikler olarak gözlenmektedir.

K8 ve K9 Komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde, karakteristik  $\nu_{(C=N)}$  titreşimlerinin K8 için  $1620$  ve  $1597\text{ cm}^{-1}$  de K9 için ise  $1629$  ve  $1599\text{ cm}^{-1}$  de olduğu gözlenmektedir (Şekil 75).

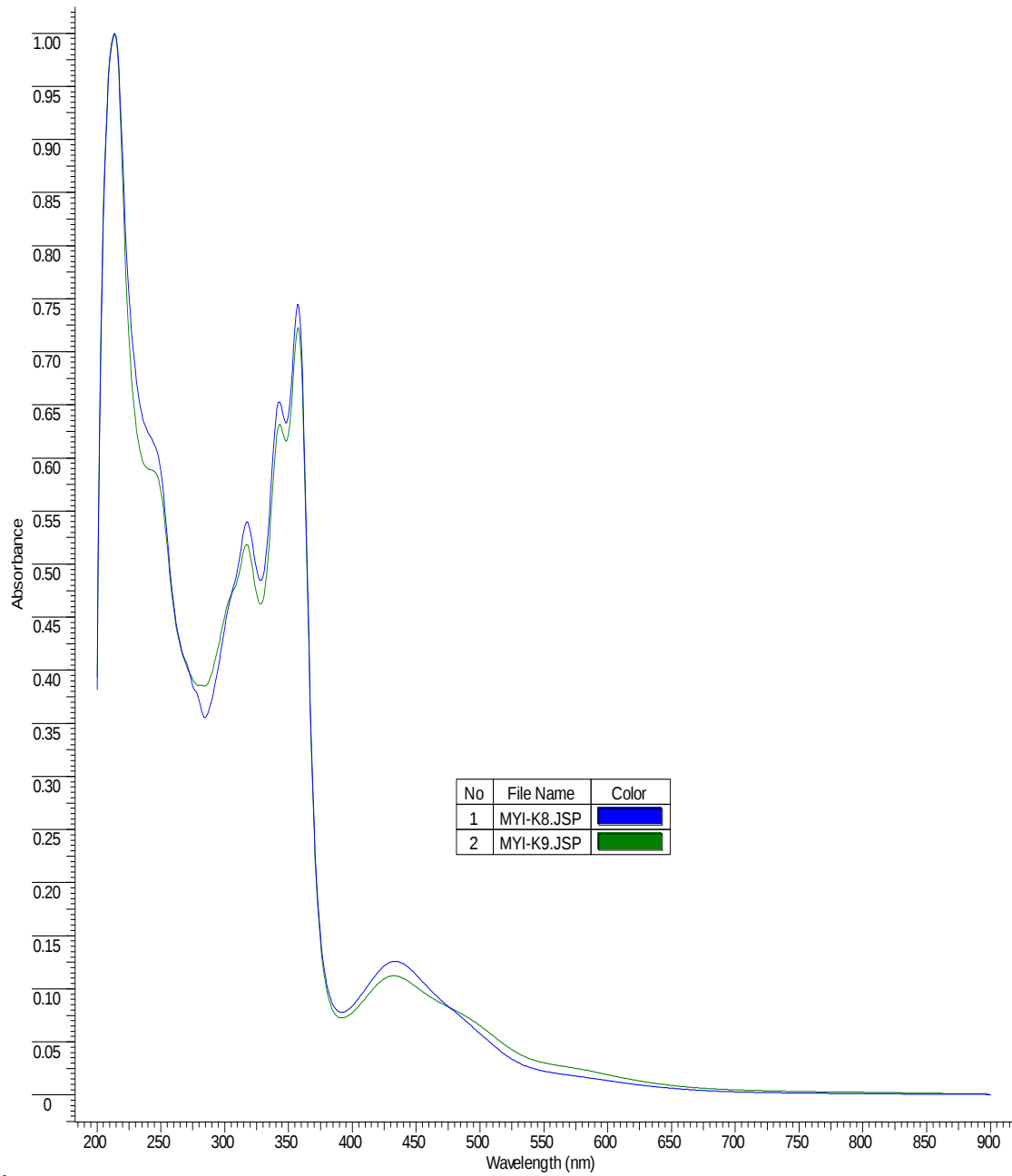


Şekil 75. K8 ve K9 Komplekslerinin FT-IR spektrumları.

K8-9 Komplekslerinin UV-Vis spektrumları incelendiğinde 300 nm nin üzerinde MLYT geçişlerinin 214 nm de ise  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin varlığı görülmektedir (Şekil 76), (Çizelge 10).

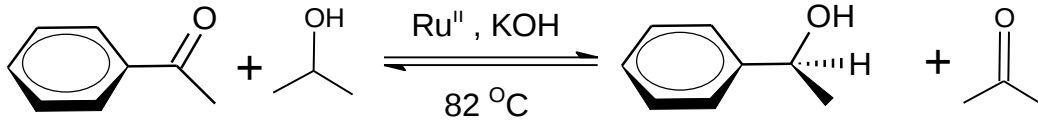
**Çizelge 10. K8-9 Komplekslerinin UV-Vis değerleri**

| Kompleks | $\pi \rightarrow \pi^*$ ( $\lambda$ , nm) | Ru( $(d\pi) \rightarrow \pi^*$ ) (MLYT), ( $\lambda$ , nm) |
|----------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| K8       | 214                                       | 318; 343; 357; 434                                         |
| K9       | 214                                       | 317; 343; 358; 433                                         |



**Şekil 76. K8 ve K9 a ait UV-Vis spektrumları.**

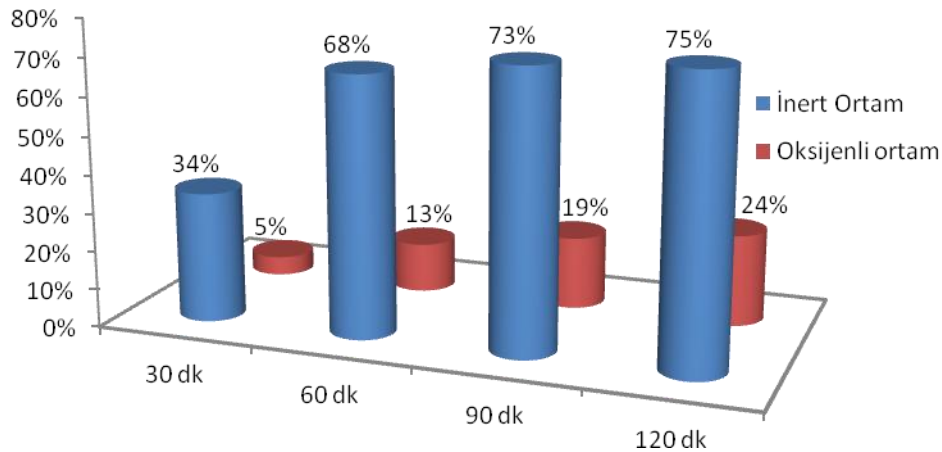
### 4.3. Katalitik Çalışmalar



**Şekil 77. Asetofenonun transfer hidrojenasyonu.**

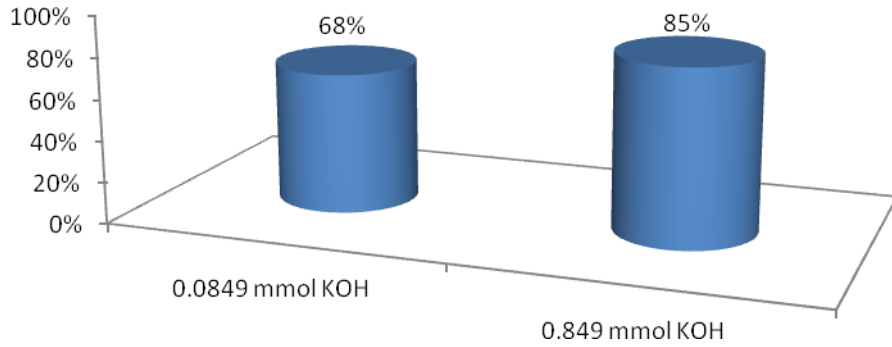
İnert gaz ile doldurulmuş reaksiyon balonu içinde ve oksijenli ortamda olmak üzere iki farklı ortamda yapılan deneylerde Ru(II) kompleksi (0,0085 mmol), asetofenon (0,849 mmol) 4 mL 2-propanol içerisinde 82 °C da kaynama sıcaklığına kadar karıştırıldı ve KOH (0,0849 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımından belli sürelerde alınan örnekler üzerine 3 mL dietileter ilave edildi. Kolondan geçirilen örnekler analiz edilmek üzere gaz kromatografisine verildi.

Optimizasyon işlemleri K7 kompleksi kullanılarak çeşitli sürelerde inert gaz ortamı ve oksijenli ortamda olmak üzere araştırıldı (K7: KOH: Asetofenon = 0.01: 0.1: 1, 82 °C). Yapılan reaksiyonlar sonrasında katalitik reaksiyonların inert atmosferde daha yüksek verimlerde gerçekleştiği görüldü (Şekil 78).



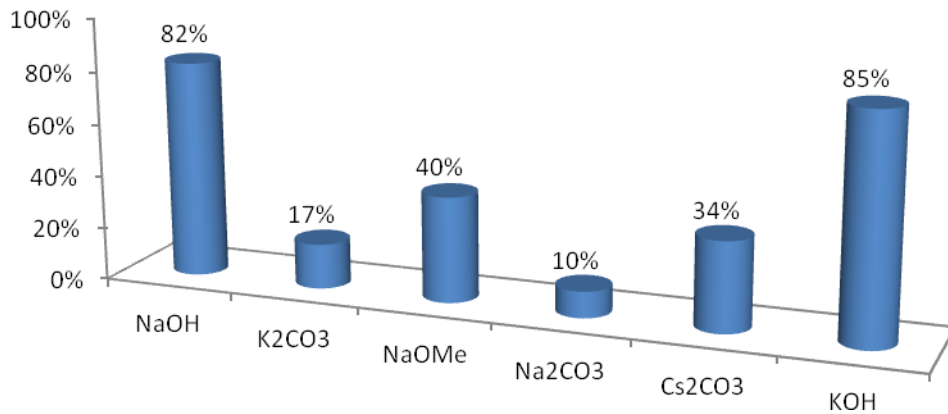
**Şekil 78. K7 Kompleksinin 30, 60, 90, 120 dk larda oksijen ve argon altında asetofenonun transfer hidrojenasyonunda ki katalitik dönüşüm oranları.**

K7 Kompleksi kullanılarak inert atmosferde KOH miktarının katalitik aktifliğe etkisi araştırıldı ve baz miktarının artırılması ile katalitik etkinliğin arttığı görüldü (Şekil 79).



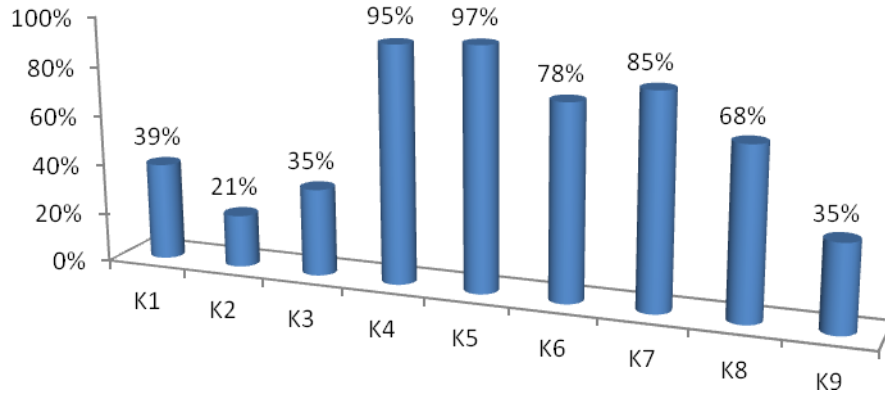
**Şekil 79. K7 kompleksi kullanılarak KOH miktarının değişmesi ile 60 dakika sonunda asetofenonun transfer hidrojenasyonunda ki katalitik dönüşüm oranları.**

K7 kompleksi kullanılarak farklı bazların katalitik aktiviteye etkisi inert atmosfer altında incelendi ve en iyi katalitik dönüşümün baz olarak KOH kullanıldığında gerçekleştiği görüldü (Şekil 80). (K7: Baz: Asetofenon = 0.01: 1: 1, 82 °C).



**Şekil 80. K7 Kompleksinin çeşitli bazlar varlığında asetofenonun transfer hidrojenasyonunda ki katalitik dönüşüm oranları.**

Son olarak sentezlenen komplekslerin (K1-9) asetofenonun transfer hidrojenasyonunda KOH varlığında inert atmosfer altında bir saat sonunda sergiledikleri katalitik performanslar Şekil 81 de verildi (K1-9: KOH: Asetofenon = 0.01: 1: 1, 82 °C).



**Şekil 81. K1-9 un asetofenonun transfer hidrojenasyonunda ki katalitik dönüşüm oranları (K1-9: KOH: Asetofenon = 0.01: 1: 1, 82 °C).**

## BÖLÜM 5

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Katalizör; bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek tepkime hızını arttıran ve tepkime sonrasında kimyasal veya fiziksel yapısında bir değişiklik meydana gelmeyen maddedir. Katalizör terimi ilk olarak 1835 te İsveçli kimyacı J. J. Berzelius tarafından kullanıldı. Tanım dışında çeşitli katalizörler milattan önce kullanılmaktaydı. Katalizör konusunu günümüzdeki ticari ve sanayi boyutuyla irdelersek, kimyasal işlemlerin %80' ninde katalizör kullanılmaktadır. 2000 yılında ki katalizör satışları 10 milyon dolardan fazladır ve bu rakam her yıl %10 oranında artmaktadır.

Geçiş metali katalizörlerinin katalitik aktivitelerini optimize etmek için geçiş metallerine bağlı ligantların elektronik ve sterik özelliklerinden yararlanılmaktadır. Kompleksler üzerinde yapılan sterik engellemeler ve elektron yoğunluğu varyasyonları komplekslerin katalitik aktiviteleri üzerine ciddi etkiler yaratmaktadır.

Bu nedenle bu tez kapsamında; bzimpy türevleri ve benziimidazol türevlerinin bağlı olduğu Rutenyum komplekslerinin elektron yoğunluğunu ve sterik engellemelerini ayarlamak için üç dişli ligant bzimpy ve tek dişli ligant benziimidazol üzerinde modifikasyon işlemleri gerçekleştirildi. Bu modifikasyon işlemiyle, benzimidazol (**L1**) de bulunan pirol tipi azot atomunun iki çeşit alkil halajenür ile substitasyon reaksiyonu sonucunda iki tane tek dişli ligant (**L2-L3**) elde edildi ve bu ligantlardan *p*-simeba bağlı üç farklı heteroleptik Rutenyum (**K1-3**) kompleksleri sentezlendi. Bzimpy (**L4**) ligant'ın da bulunan iki benziimidazol halkasındaki pirol tipi azot atomlarının iki çeşit alkil halajenür ile substitasyon reaksiyonu sonucunda iki tane üçdişli ligant (**L5-L6**) elde edildi. Tepkimede çözücü olarak asetonitril ve metanol kullanımına bağlı olarak L5-L6 ligantlarının rutenyum komplekslerine bağlanmasıyla 4 farklı rutenyum (**K4-7**) kompleksleri sentezlendi. Ayrıca [Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] ile L5 ve L1-2 bileşiklerinin kullanılması ile karışık ligantlı rutenyum (**K8-9**) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen tüm bileşiklerin karakterizasyonları çeşitli teknikler kullanılarak gerçekleştirildi.

Sentezlediğimiz Rutenyum kompleksleri (**K1-9**), asetofenonun transfer hidrojenasyonu üzerine katalizör olarak çalışıldı ve modifiye gruplara, sterik engellere, elektron yoğunluğuna, koordinasyon sayısına ve hidrojenasyon ortamına bağlı olarak farklı verimler elde edildi.

Rutenyum kompleksi olarak K7 kullanılarak transfer hidrojenasyon koşulları optimize edildi. Bu amaçla ilk olarak inert atmosfer kullanımının zorunluluğu araştırıldı. İntert atmosferde ve havanın oksijenine açık olarak yapılan denemelerde inert atmosfer altında

katalizörün daha etkin olduğu görüldü. Baz miktarının bu katalizörlerin aktifliğindeki etkisi araştırıldı ve 1 saatlik süre sonunda en iyi sonuca K7:KOH oranı 1:10 da ulaşıldı. Son olarak optimizasyon koşullarını netleştirmek adına farklı bazlar varlığında K7 nin katalitik etkinliği araştırıldı ve en iyi dönüşüm KOH da elde edildi.

Bu koşullar altında sentezlenen tüm Rutenyum komplekslerinin (K1-9) asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki katalitik etkinlikleri araştırıldı ve katalitik etkinliğin K5>K4>K7>K6>K1>K3>K2>K8>K9 sırasında değiştiği gözlemlendi. Üç dişli bizimpy ligandı içeren K4, K5, K6 ve K7 komplekslerinin üçdişli *p*-simen ligandı içeren analoglarına göre (K1, K2 ve K3) daha iyi katalitik aktivite gösterdikleri gözlemlendi. En yüksek katalitik dönüşüm oranı K5 kompleksinde gözlemlendi. Bunun sebebi olarak sterik parametrelerin yanında çözünürlüğünde önemli olduğu ifade edilebilir (DAYAN, 2012). Bu yaklaşımı asetonitril içeren komplekslerin metanol içeren analoglarından daha iyi aktiviteye sahip olmaları ve çözünürlük problemi olan K8-9 un düşük aktivite göstermesi doğrulamaktadır.

## KAYNAKLAR

- Achar K. C. S., Hosamani K. M., Seetharamareddy H. R., 2010. In-Vivo Analgesic and Anti-Inflammatory Activities of Newly Synthesized Benzimidazole Derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45 (5): 2048–2054.
- Addison A. W. ve Burke P. J., 1981. Synthesis of Some Imidazole and Pyrazole Derived Chelating Agents. *The Journal of Heterocyclic Chemistry*, 18 (4): 803-805.
- Addison A. W., Burman S., Wahlgren C. G., Rajan O. A., Rowe T. M. ve Sinn E., 1987. New Iron(II) Spin-Crossover Complexes with Heterocyclic Amine-Derived Ligands and STEPS Experiments on Photogenerated Metastable High-Spin States. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 11: 2621-2630.
- Ahuja G. ve Mathur P., 2011. Fe(III) Complexes of a Bis-benzimidazolyl Diamide Ligand: Spectral and Catalytic Studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 83(1): 180–186.
- Aghatabay N. M., Neshat A., Karabiyik T., Somer M., Hacıu D. ve Dülger B., 2007. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Fe(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) Complexes with 2,6-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridine Ligand. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 42 (2): 205-213.
- Akbay A., Ören İ., Arpacı T. Ö., Sener A. E. ve Yalcin İ., 2003. Synthesis and HIV-1 Reverse Transcriptase Inhibitor Activity of Some 2,5,6-substituted Benzoxazole, Benzimidazole, Benzothiazole and Oxazolo(4,5-b)pyridine Derivatives. *Arzneim.Forsch.*, 53 (4): 266-271.
- Alagöz Z. A., Kuş C. ve Çoban T., 2005. Synthesis and Antioxidant Properties of Novel Benzimidazoles Containing Substituted Indole or 1,1,4,4-Tetramethyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene Fragments., 2005. *Journal of Enzyme Inhibition Medicinal Chemistry*, 20 (4): 325-331.
- Allardyce C. S., Dyson P. J., Ellis D. J., Salter P. A. ve Scopelliti R., 2003. Synthesis and Characterisation of Some Water Soluble Ruthenium(II)–Arene Complexes and an Investigation of Their Antibiotic and Antiviral Properties. *Journal of Organometallic Chemistry*, 668 (1-2): 35-42.
- Alper S., Arpacı Ö. T., Aki E. S., Yalçın İ., 2003. Some New Bi- and Ter- Benzimidazole Derivatives as Topoisomerase I Inhibitors. *II Farmaco*, 58 (7): 497-507.
- Altat M. ve Evans H. S., 2009. Nickel (II) and Copper (II) Complexes of 2-(2-Pyridyl) Benzimidazole: Synthesis and Structural Characterization. *Transition Metal Chemistry*, 34 (6): 613-620.
- Altundağ Ş. ve Aslım B., 2005. Kekiğin Bazı Bitki Patojeni Bakteriler Üzerine Antimikrobiyal Etkisi. *Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi*, 3 (7): 12-14.
- Arena C. G., Cuzzola A. ve Drommi D., 2012. Half Sandwich Ruthenium(II) and Rhodium (III) Complexes Bearing Chiral Amino-Phosphoramidite Ligands: Synthesis, Characterization and Application in Asymmetric Transfer Hydrogenation of Acetophenone. *Polyhedron*, 48 (1): 221-226.
- Aydemir M., Meric N. ve Baysal A., 2012. Applications of Transition Metal Complexes Containing 3,3'-Bis(diphenylphosphinoamine)-2,2'-Bipyridine Ligand to Transfer Hydrogenation of Ketones. *Journal of Organometallic Chemistry*, 720: 38-45.
- Bailly C., 2000. Topoisomerase I Poisons and Suppressors as Anticancer Drugs. *Current Medicinal Chemistry*, 7 (1): 39-58.
- Bali A., Bansal Y., Sugumaran M., Sagu J. S., Balakumar P., Kaur G., Bansal G., Sharma A. ve Singh M., 2005. Design, Synthesis, and Evaluation of Substituted Benzimidazole Compounds as Angiotensin II Receptor Antagonists. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 15 (17): 3962-3965.
- Baran Y. ve Linert W., 1999. Hexa(1-Vinylimidazole)Co(II) Perchlorate. *Journal of Chemical*

- Crystallography*, 29 (10): 1077-1079.
- Barkdoll A. E., England D. C., Gray H. W., Kirk Jr. W. ve Whitman G. M., 1953. Alicyclic Diamines. Preparation of Bis-(4-Aminocyclohexyl)-Methane. *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (5): 1156-1159.
- Barker H. A., Smyth R. D., Weissbach H., Toohey J. I., Ladd J. N. ve Volcani B. E., 1960. Isolation and Properties of Crystalline Cobamide Coenzymes Containing Benzimidazole or 5,6-Dimethylbenzimidazole. *The Journal of Biological Chemistry*, 235 (2): 480-488.
- Baroniya S., Anwer Z., Sharma P. K., Dudhe R. ve Kumar N., 2010. Recent Advancement in Imidazole as Anti Cancer Agents: A review. *Pelagia Research Library Der Pharmacia Sinica*, 1 (3): 172-182.
- Bassetti M. ve Centola F., 2003. Rate Studies and Mechanism of Ring-Closing Olefin Metathesis Catalyzed by Cationic Ruthenium Allenylidene Arene Complexes. *Organometallics*, 22 (22), pp 4459–4466.
- Behr L. C., Kirby J. E., Macdonald R. N. ve Todd C. W., 1946. Synthesis of Alicyclic Diamines. *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (7): 1296-1297.
- Bermejo M. R., Sousa A., Fondo M. ve Helliwell M., 2000. a Direct Route to Obtain Manganese(III) Complexes with a New Class of Asymmetrical Schiff Base Ligands. *New Journal of Chemistry*. 24 (4): 235-241.
- Bennett M. A., Huang T. N., Matheson T. W., Smith A. K., Ittel S., Nickerson W., 1982. ( $\eta^6$ -Hexamethylbenzene)Ruthenium Complexes. *Inorganic synthesis*, 21: 74–78.
- Bhatnagar A., Sharma P. K. ve Kumar N., 2011. A Review on “Imidazoles”: Their Chemistry and Pharmacological Potentials. *International Journal of PharmTech Research*, 3 (1): 268-282.
- Boc̣a M., Boc̣a R., Kickelbick G., Linert W., Svoboda I. ve Fuess H., 2002. Novel Complexes of 2,6-Bis(benzthiazol-2-yl)pyridine. *Inorganica Chimica Acta*, 338: 36-50.
- Boc̣a R., Baran P., Boc̣a M., Dlhán L., Fuess H., Haase W., Linert W., Papankova B., Werner R., 1998. Spin Crossover in Bis(2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine) Iron(II) Tetraphenylborate. *Inorganica Chimica Acta*, 278 (2): 190-196.
- Boc̣a R., Boc̣a M., Dlhán L., Falk K., Fuess H., Haase W., Jarosciak R., Papankova B., Renz F., Vrbova M. ve Werner R., 2001. Strong Cooperativeness in the Mononuclear Iron(II) Derivative Exhibiting an Abrupt Spin Transition above 400 K. *Inorganic Chemistry*, 40 (13): 3025-3033..
- Buschabaum K. M. ve Quitmann C. C., 2003. First Homoleptic Rare Earth Carbazolates: Synthesis, Crystal Structures, Spectroscopic and Thermal Investigations of Divalent  $1[\text{Ln}(\text{NC}_{12}\text{H}_8)_2]$  with Ln = Europium and Ytterbium. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 629 (9): 1610-1616.
- Bustelo E. ve Dixneuf P. H., 2005. Mononuclear Ruthenium Catalysts for the Direct Propargylation of Heterocycles with Propargyl Alcohols. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 347 (2-3): 393-397.
- Carina R. C., Verzegnassi L., Bernardinelli G. ve Williams A. F., 1998. Modulation of Iron Reduction Potential by Deprotonation at a Remote site Chemical Communications. *Chemical Communications*, 2681-2682.
- Canivet J., Brelot K. L. ve Süß F. G., 2005. Cationic Arene Ruthenium Complexes Containing Chelating 1,10-Phenanthroline Ligands. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690 (13): 3202-3211.
- Casas J. S., Castiñeiras A., Martínez E. G., Parajó Y., Parallé M. L. P., González A. S. ve

- Sordo J., 2005. Synthesis and Cytotoxicity of 2-(2'-Pyridyl)Benzimidazole Complexes of Palladium(II) and Platinum(II). *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 631 (11): 2258-2264.
- Casciola M., Chieli S., Costantino U. ve Peraio A., 1991. Intercalation Compounds of  $\alpha$ -Zirconium Hydrogen Phosphate with Heterocyclic Bases and Their ac Conductivity. *Solid State Ionics*, 46 (1-2): 53-59.
- Castarlenas R., Dixneuf P. H., 2003. Highly Active Catalysts in Alkene Metathesis: First Observed Transformation of Allenylidene into Indenylidene via Alkenylcarbyne-Ruthenium Species. *Angewandte Chemie International Edition*, 42 (37): 4524-4527.
- Chaplin A. B., Fellay C., Laurenczy G. ve Dyson P. J., 2007. Mechanistic Studies on the Formation of  $\eta^2$ -Diphosphine ( $\eta^6$ -*p*-Cymene)Ruthenium(II) Compounds. *Organometallics*, 26 (3): 586-593.
- Cho H. Y., Tarte N. H., Cui L., Hong D. S., Woo S. I. ve Gong Y. D., 2006. Polymerization of Methyl Acrylate by a 2,6-Bis(2-benzimidazolyl)pyridine Zirconium Dichloride/MAO Catalyst System. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207 (21): 1965-1971.
- Conato C., Kozłowski H., Młynarz P., Pulidori F. ve Remelli M., 2002. Copper and Nickel Complex-Formation Equilibria with Lys–Gly–His–Lys, a Fragment of the Matricellular Protein SPARC. *Polyhedron*, 21 (14-15): 1469-1474.
- Corbin A. E., Pugsley T. A., Akunne H. C., Whetzel S. Z., Zoski K. T., Georgic L. M., Nelson C. B., Wright J. L., Wise L. D. ve Heffner T. G., 1998. Pharmacological Characterization of PD 152255, a Novel Dimeric Benzimidazole Dopamine D3 Antagonist. *Pharmacol, Biochem Behavior*, 59 (2): 487–493.
- Davies D. L., Fawcett J., Garratt S. A. ve Russell D. R., 1997. Chiral Arene Ruthenium Complexes as Asymmetric Diels–Adler Catalysts. *Chem. Commun.*, 15: 1351-1352.
- Dayan O., Dayan S., Kani İ. ve Çetinkaya B., 2012. Ruthenium (II) Complexes Bearing Pyridine-Based Tridentate and Bidentate Ligands: Catalytic Activity for Transfer Hydrogenation of Aryl Ketones. *Applied Organometallic Chemistry*, 26 (12): 663-670.
- Dayan O., Özdemir N., Şerbetçi Z., Dinçer M., Çetinkaya B. ve Büyükgüngör O., 2012. Synthesis and Catalytic Activity of Ruthenium(II) Complexes Containing Pyridine-Based Tridentate Triamines and Pyridine Carboxylate Ligands. *İnorganica Chimica Acta*, 392: 246-253.
- Debus H., 1858. Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 107 (2): 199–208.
- Deschamps P., Kulkarni P. P., Basak M. G. ve Sarkar B., 2005. The Saga of Copper(II)-L-Histidin. *Coordination Chemistry Reviews*, 249 (9-10): 895-909.
- Devereux M., McCann M., OShea D., Kelly R., Egan D., Deegan C., Kavanagh K., McKee V. ve Finn G., 2004. Synthesis, Antimicrobial Activity and Chemotherapeutic Potential of Inorganic Derivatives of 2-(4'-Thiazolyl)Benzimidazole {Thiabendazole}: X-ray Crystal Structures of [Cu(TBZH)<sub>2</sub>Cl]Cl · H<sub>2</sub>O · EtOH and TBZH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (TBZH=thiabendazole). *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98 (6): 1023-1031.
- Dias E. L. ve Grubbs R. H., 1998. Synthesis and Investigation of Homo- and Heterobimetallic Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts Exhibiting Increased Activities. *Organometallics*, 17 (13): 2758–2767
- Done M. C., Ruther T., Cavell K. J., Kilner M., Peacock E. J., Braussaud N., Skelton B. W. ve White A., 2000. Novel Cationic and Neutral Pd(II) Complexes Bearing Imidazole Based Chelate Ligands: Synthesis, Structural Characterisation and Catalytic Behaviour. *Journal of Organometallic Chemistry*, 607 (1-2): 78-92.

- Drew M. G. B., Hill C., Hudson M. J., Iveson P. B., Madic C., Vaillant L. ve Youngs T. G. A., 2004. Separation of Lanthanides and Actinides(III) Using Tridentate Benzimidazole, Benzoxazole and Benzothiazole Ligands. *New Journal of Chemistry*, 28 (4): 462-470.
- El-Nassan H. B., 2012. Synthesis, Antitumor Activity and SAR Study of Novel [1,2,4] Triazino[4,5-a]Benzimidazole Derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 53: 22-27.
- Enamullah M., Linert W. ve Gutmann V., 1995. Vibrational Spectroscopy on Iron(II) Spin-Crossover Complexes with 4-Substituted 2,6-Bis(Benzimidazol-2'-yl)Pyridine. *Vibrational Spectroscopy*, 9 (3): 265-271.
- Evans D., Osborn J. A., Jardine F. H. ve Wilkinson G., 1965. Homogeneous Hydrogenation and Hydroformylation using Ruthenium Complexes. *Letters to nature*, 208: 1203-1204.
- Farrington E. J., Dr. Brown J. M., Dr. Barnard C. F. J. ve Dr. Rowsell E., 2002. Ruthenium-Catalyzed Oxidative Heck Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (1): 169-171.
- Fu Y. M., Zhao Y. H., Lan Y. Q., Wang Y., Qiu Y. Q., Shao K. Z. ve Su Z. M., 2007. A Chiral 3D Polymer with Right and Left Helices Based on 2,2-Biimidazole: Synthesis, Crystal Structure and Fluorescent Property. *Inorganic Chemistry Communications*, 10 (6): 720-723.
- Fukuda T., Saito T., Tajima T., Shimohara K. ve Ito K., 1984. Antiallergic Effect of 1-(2-Ethoxyethyl)-2-(4-Methyl-1-Homopiperazinyl)Benzimidazole Difumarate (KB-2413). *Arzneimittelforschung Drug Research*, 34 (7): 805-815.
- Gardiner J. M., Loyns C. R., Burke A., Khan A. ve Mahmood N., 1995. Synthesis and HIV-1 Inhibition of Novel Benzimidazole Derivatives. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 5 (12): 1251-1254.
- Gong D., Jia X., Wang B., Zhang X. ve Jiang L., 2012. Synthesis, Characterization, and Butadiene Polymerization of Iron(III), Iron(II) and Cobalt(II) Chlorides Bearing 2,6-Bis(2-benzimidazolyl)pyridyl or 2,6-Bis(pyrazol)pyridine Ligand. *Journal of Organometallic Chemistry*, 702: 10-18.
- Goodsell D. ve Goodsell R. E., 1986. Isohelical Analysis of DNA Groove-Binding Drugs. *J. Med. Chem.*, 29 (5): 727-733.
- Göker H., Kuş C., Boykin D. W., Yildiz S. ve Altanlar N., 2002. Synthesis of Some New 2-Substituted-Phenyl-1*H*-Benzimidazole-5-Carbonitriles and Their Potent Activity Against *Candida* Species. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 10 (8): 2589-2596.
- Grove L. J., Rennekamp J. M., Jude H. ve Connick W. B., 2004. A New Class of Platinum(II) Vapochromic Salts. *Journal of the American Chemical Society*, 126 (6): 1594-1595.
- Guijarro D., Pablo Ó. ve Yus M., 2011. Achiral  $\beta$ -amino Alcohols as Efficient Ligands for the Ruthenium-Catalysed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Sulfinylamines. *Tetrahedron Letters*, 52 (7): 789-791.
- Guss J. M., Harrowell P. R., Murata M., Norris V. A. ve Freeman H. C., 1986. Crystal Structure Analyses of Reduced (CuI) Poplar Plastocyanin at Six pH Values. *Journal of Molecular Biology*, 192 (2): 361-387.
- Günnaz S., 2007. 2,6-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridine Derivatives and Their Properties (Yüksek Lisans Tezi). Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye.
- Günnaz S., Özdemir N., Dayan S., Dayan O. ve Çetinkaya B., 2011. Synthesis of Ruthenium (II) Complexes Containing Tridentate Triamine (NNN) and Bidentate Diamine Ligands (NN): as Catalysts for Transfer Hydrogenation of Ketones. *Organometallics*, 30 (15): 4165-4173.
- Gürbüz N., Demir S. ve Özcan Ö. E., 2009. Karben Katalizli Transfer Hidrojenasyonu

- Keton ve İminlerin İndirgenmesi. *TÜBİTAK Destekli Projeler Veri Tabanı*, 107T098. 1-140.
- Hafner A. Dr., Mühlebach A. Dr. ve Schaaf van der P. Dr., 2003. One-Component Catalysts for Thermal and Photoinduced Ring Opening Metathesis Polymerization. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36 (19): 2121-2124.
- Haga M. A., 1983. Synthesis and Protonation Deprotonation Reactions of Ruthenium(II) Complexes Containing 2, 2'-Bibenzimidazole and Related Ligands. *Inorganica Chemica Acta*, 75: 29-35.
- Haga M., Ali Md. M., Koseki S., Fujimoto K., Yoshimura A., Nozaki K., Ohno T., Nakajima K. ve Stufkens D. J., 1996. Proton-Induced Tuning of Electrochemical and Photophysical Properties in Mononuclear and Dinuclear Ruthenium Complexes Containing 2,2'-Bis(benzimidazol-2-yl)-4,4'-Bipyridine: Synthesis, Molecular Structure, and Mixed-Valence State and Excited-State Properties. *Inorganic Chemistry*, 35 (11): 3335-3347.
- Hamid M. H. S. A. ve Williams J. M. J., 2007. Ruthenium-Catalysed Synthesis of Tertiary Amines From Alcohols. *Tetrahedron Letters*, 48 (47): 8263-8265.
- Haneda S., Adachi Y. ve Hayashi M., 2009. Copper(I) - 2 - (2' - Pyridyl)Benzimidazole Catalyzed N-Arylation of Indoles. *Tetrahedron*, 65 (50): 10459-10462.
- Haneda S., Gan Z., Eda K. ve Hayashi M., 2007. Ligand Effects of 2-(2-Pyridyl)Benzazole -Pd Complexes on the X-ray Crystallographic Structures, <sup>1</sup>H-NMR Spectra, and Catalytic Activities in Mizoroki-Heck Reactions. *Organometallic Chemistry*, 26 (26): 6551-6555.
- Hannedouche J., Clarkson G. J. ve Wills M., 2004. A New Class of "Tethered" Ruthenium(II) Catalyst for Asymmetric Transfer Hydrogenation Reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (4): 986-987.
- Harvey M. A., Baggio S., Munoz J. C. ve Baggio R., 2003. Bis[2,6-bis(1H-benzimidazol-2-yl-κN3)pyridinato-κN]zinc(II). *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun*, 59 (7): 283-285.
- Higa T., Moriya M., Shimazaki Y., Yajima T., Tani F., Karasawa S., Nakano M., Naruta Y. ve Yamauchi O., 2007. Synthesis and Characterization of Imidazolate Bridged Polynuclear Copper Complexes,. *Inorganica Chemica Acta*, 360 (10): 3304-3313.
- Huynh H. V., Ho J. H. H., Neo T. C. ve Koh L. L., 2005. Solvent Controlled Selective Synthesis of a Trans Configured Benzimidazoline-2-ylidene Palladium(II) Complex and Investigations of Its Heck Type Catalytic Activity. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690 (16): 3854-3860.
- Imai H., Nishiguchi T. ve Fukuzumi K., 1976. Transfer Hydrogenation and Transfer Hydrogenolysis. IX. Hydrogen Transfer From Organic Compounds to Aldehydes and Ketones Catalyzed by Dihydridotetrakis(triphenylphosphine)ruthenium(II). *The Journal of Organic Chemistry*, 41 (4): 665-671.
- Iwao. Omae, 1979. Organometallic Intramolecular-Coordination Compounds Containing a Nitrogen Donor Ligand. *Chem. Rev.*, 79 (4): 287-321.
- Jackstell R., Frisch A., Beller M., Röttger D., Malaun M. ve Bildstein B., 2002. Efficient Telomerization of 1,3-Butadiene with Alcohols in the Presence of in situ Generated Palladium(0)Carbene Complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 185 (1-2): 105-112.
- Jafarpour L., Schanz H. J., Stevens E. D. ve Nolan S. P., 1999. Indenylidene-Imidazolylidene Complexes of Ruthenium as Ring-Closing Metathesis Catalysts. *Organometallics*, 18 (25): 5416-5419.
- Kabanos T. A., Keramidas A. D., Mentzafos D., Russo U., Terzis A. ve Tsangaris J. M., 1992.

- Synthesis, Structural and Physical Studies of Tin(IV) Complexes with 2-(2-Pyridyl)Benzimidazole. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 18: 2729-2733.
- Kargar H., Moghadam M., Mirkhani V., Tangestaninejad S., Baltork I. M. ve Naghipour M., 2011. Oxidation of 2-İmidazolines to 2-İmidazoles with Sodium Periodate Catalyzed by Polystyrene Bound Manganese(III) Porphyrin. *Polyhedron*, 30 (9): 1463-1468.
- Katho A., Carmona D., Viguri F., Remacha C. D., Kovacs J. O., Joo F. ve Oro L. A., 2000. Enantioselective Hydride Transfer Hydrogenation of Ketones Catalyzed by  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymene})\text{Ru}(\text{Amino Acidato})\text{Cl}]$  and  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymene})\text{Ru}(\text{Amino Acidato})]_3(\text{BF}_4)_3$  complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 593-594: 299-306.
- Katritzky A. R. ve Rees C. W., 1984. Comprehensive Heterocyclic Chemistry : the Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compounds. *Pergamon Press, Oxford.*, 5 (4): 469-498.
- Kilcigil G. A. ve Altanlar N., 2006. Synthesis and Antifungal Properties of Some Benzimidazole Derivatives. *Turk. J. Chem.*, 30: 223-228.
- Kilcigil G. A., Kus C., Coban T., Eke B. C. ve Iscan M., 2004. Synthesis and Antioxidant Properties of Novel Benzimidazole Derivatives. *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, 19 (2): 129-135.
- Kore R. ve Srivastava R., 2011. Synthesis and Applications of Novel Imidazole and Benzimidazole Based Sulfonic Acid Group Functionalized Brønsted Acidic Ionic Liquid Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 345 (1-2): 117-126.
- Kumar K. N., Venkatachalam G., Ramesh R. ve Liu Y., 2008. Half-Sandwich Para-Cymene Ruthenium(II) Naphthylazophenolato Complexes: Synthesis, Molecular Structure, Light Emission, Redox Behavior and Catalytic Oxidation Properties. *Polyhedron*, 27 (1): 157-166.
- Leita A. B., Gray P., O'Shea M., Burke N., Chiang K. ve Trimm D., 2011. The conversion of 1,8-Cineole Sourced From Renewable Eucalyptus oil to *p*-Cymene Over a Palladium Doped  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalyst. *Catalysis Today*, 178 (1): 98-102.
- Li J., Wang X. ve Zhang Y., 2005. Remarkable Rate Acceleration of Water Promoted B Nucleophilic Substitution of Baylis–Hillman Acetate: a Facile and Highly Efficient Synthesis of N-Substituted İmidazole. *Tetrahedron*, 46 (31): 5233-5237.
- Li R. ve Jiang Z. T., 2004. Chemical Composition of the Essential oil of Cuminum Cuminum L. From China. *Flavour and Fragrance Journal*, 19 (4): 311-313.
- Linert W., Enamullah M., Gutmann V. ve Jameson R. F., 1994. Spin-Crossover Complexes in Solution. III. Substituent- and Solvent Effects on the Spin-Equilibrium of 4-Substituted Iron(II)-2,6-Bis-(benzimidazol-2'-yl)-pyridine Systems. *Monatshefte Für Chemie / Chemical Monthly*, 125 (6-7): 661-670.
- Linert W., Konecny M. ve Renz F., 1994. Spin-State Equilibria in Non-Aqueous Solution and Quantum-Mechanical Investigations of Iron(II) and Nickel(II) Complexes with 4-Substituted 2,6-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridines. *Journal Chemical Society, Dalton Trans*, (10): 1523-1531.
- Liu Q. D., Jia W. L. ve Wang S., 2005. Blue Luminescent 2-(2'-Pyridyl)Benzimidazole Derivative Ligands and Their Orange Luminescent Mononuclear and Polynuclear Organoplatinum(II) Complexes. *Inorganic Chemistry*, 44 (5): 1332-1343.
- Mahcura B., Switlicka A., Wolff M., Kusz J ve Kruszynski R., 2009. Synthesis, Spectroscopic Characterization, X-ray Structure and DFT Calculations of Copper(II) Complex with 2-(2-Pyridyl)Benzimidazole. *Polyhedron*, 28 (7): 1348–1354.
- Malachowski M. R., Kasto A. S., Adams M. E., Rheingold A. L., Zakharov L. N., Margerum

- L. D. ve Greaney M., 2009. Copper(II) Complexes of a Biphenyl-Based Ligand: Tuning the Needs of the Metal with Those of the Ligand. *Polyhedron*, 28 (2): 393-397.
- Malecki J. G. ve Maron A., 2012. Synthesis and Characterizations of Hydride Carbonyl Ruthenium(II) Complexes with (Benzimidazol-2-yl)-Pyridine Ligand. *Polyhedron*, 44 (1): 221-227.
- Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R., Cerquetella A., Di Nicola Corrado., Macchioni A., Zuccaccia D., Monari M. ve Piccinelli F., 2008. Synthesis and Intramolecular and Interionic Structural Characterization of Half-Sandwich (Arene)Ruthenium(II) Derivatives of Bis(Pyrazolyl)Alkanes. *Inorg. Chem.*, 47 (24): 11593-11603.
- McCracken R. O. ve Lipkowitz K. B. 1990. Experimental and Theoretical Studies of Albendazole Oxibendazole, and Tioxidazole. *J. of Parasitol*, 76 (2): 180-185.
- McKee V., Dagdigian J. V., Bau R. ve Reed C. A., 1981. Copper(II) Hemocyanin Models. *Journal of the American Chemical Society*, 103 (23): 6998-7000.
- Menashe N., Salant E. ve Shvo Y., 1996. Efficient Catalytic Reduction of Ketones with Formic Acid and Ruthenium Complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 514 (1-2): 97-102.
- Mercangöz A. ve Tüylü A. B., 2000. 2, 4, 5 Tri (Süstitüe) Fenil Imidazol ve Türevlerinin Mutajenik Etkilerinin Ames/Salmonella Test Sisteminde Saptanması. *Turk J. Biol.*, 24: 57-64.
- Mishra D., Naskar S., Butcher R. J. ve Chattopadhyay S. K., 2005. Ruthenium(II/III) Mediated Transformation of 1,2-Bis(2'-Pyridylmethyleneimino)Benzene (L) to 2-(2'-Benzimidazolyl)Pyridine (L'H) and its in situ Formed Complexes with Ru(II): X-ray Structure of Trans-[Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L'H)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. *Inorganica Chimica Acta*, 358 (11): 3115-3121.
- Mizushima E., Yamaguchi M. ve Yamagishi T., 1999. Effective Transfer Hydrogenation of Unsaturated Compounds by Ruthenium Dihydride Complex in Propan-2-ol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 148 (1-2): 69-75.
- Mock C., Puscasu I., Rauterkus M. J., Tallen G., Wolff J. E. A. ve Krebs B., 2001. Novel Pt(II) Anticancer Agents and Their Pd(II) Analogues: Syntheses, Crystal Structures, Reactions with Nucleobases and Cytotoxicities. *Inorganica Chimica Acta*, 319 (1-2): 109-116.
- Moghadam M., Baltork I. M., Tangestaninejad S., Mirkhani V., Kargar H. ve Isfahani N. Z., 2009. Manganese(III) Porphyrin Supported on Multi-Wall Carbon Nanotubes: A Highly Efficient and Reusable Biomimetic Catalyst for Epoxidation of Alkenes with Sodium Periodate. *Polyhedron*, 28 (17): 3816-3822.
- Mohamed B. G., Abdel-Alim A. A. M. ve Hussein M. A., 2006. Synthesis of 1-Acyl-2-Alkylthio-1,2,4-Triazolobenzimidazoles with Antifungal, Anti-Inflammatory and Analgesic Effects. *Acta Pharmaceutica*, 56: 31-48.
- Munakata M., Yan S. G., Maekawa M., Akiyama M. ve Kitagawa S., 1997. Solid and Solution Structures of Ternary Gold(I) Complexes with Triphenylphosphine and Nitrogen Containing Ligands. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 22: 4257-4262.
- Nakano H., Inoue T., Kawasaki N., Miyataka H., Matsumoto H., Taguchi T., Inagaki N., Nagai H. ve Satoh T., 1999. Synthesis of Benzimidazole Derivatives as Antiallergic Agents with 5-Lipoxygenase Inhibiting. *Action Chem. Pharm. Bull*, 47 (11): 1573-1578.
- Naota T., Takaya H. ve Murahashi S. I., 1998. Ruthenium-Catalyzed Reactions for Organic Synthesis. *Chem. Rev.*, 98: 2599-2660.
- Nie F. M., Hou Y. ve Li G. N., 2011. Synthesis, Crystal Structures, and Properties of

- Copper(II) Complexes with 2,6-Bis(Benzimidazol-2-yl)Pyridine. *Journal of Coordination Chemistry*, 64 (6): 1042-1053.
- Nishida Y., Shimo H., Maehara H. ve Kida S., 1985. Crystal Structures and Magnetic Properties of Binuclear Five-Coordinate Copper(II) Complexes with a Pbridge and Their Catalytic Functions in Multielectron Redox Reactions. *Journal of the Chemical Society, Dalton Trans*, 9: 1945-1951.
- Nofal Z. M., Fahmy H. H. ve Mohamed H. S., 2002. Synthesis and Antimicrobial Activity of New Substituted Anilinobenzimidazoles. *Archives of Pharmacal Research*, 25 (3): 250-257.
- Novelli F., Tasso B., Sparatore F. ve Sparatore A., 1997. Synthesis and Biological Investigations of 2-(Tetrahydropyran-2-yl) and 2-(Tetrahydrofuran-2-yl) Benzimidazoles. *Farmaco*, 52 (8-9): 499-507.
- Noyori R. ve Hashiguchi S., 1997. Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes. *Acc. Chem. Res.*, 30 (2): 97-102.
- Ösz K., Várnagy K., Vargha H. S., Csámpay A., Sanna D., Micera G. ve Sóvágó I., 2004. Acid-Base Properties and Copper(II) Complexes of Dipeptides Containing Histidine and Additional Chelating Bis(imidazol-2-yl) Residues. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98 (1): 24-32.
- Özden S., Atabey D., Yıldız S. ve Göker H., 2005. Synthesis and Potent Antimicrobial Activity of Some Novel Methyl or Ethyl 1*H*-Benzimidazole-5-Carboxylates Derivatives Carrying Amide or Amidine Groups. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 13 (5): 1587-1597.
- Patel K., Jayachandran E., Shah V., Javali V. ve Sreenivasa G. M., 2010. Synthesis, Characterization and Anthelmintic Activity (Perituma Posthuma) of New Oxadiazole Incorporated with Imidazole and Pyrazole. *Inter. J. Pharma and Bio Sci*, 1 (3): 13 p.
- Pathan M. Y., Paik V. V., Pachmase P. R., More S. P., Ardhapure S. S., Pawar R. P., 2006. Microwave-Assisted Facile Synthesis of 2-Substituted 2-Imidazolines. *Arkivoc*, (xv): 205-210.
- Petoud S., Bünzli J. C. G., Renaud F., Piguet C., Schenk K. J. ve Hopfgartner G., 1997. Stability and Size-Discriminating Effects in Mononuclear Lanthanide Triple-Helical Building Blocks with Tridentate Aromatic Ligands. *Inorganic Chemistry*, 36 (25): 5750-5760.
- Po C., Tam A. A. Y., Wong K. M. C ve Yam V. W. W. Y., 2011. Supramolecular Self-Assembly of Amphiphilic Anionic Platinum(II) Complexes: A Correlation Between Spectroscopic and Morphological Properties. *Journal of the American Chemical Society*, 133 (31): 12136-12143.
- Poeta M. D., Toffaletti D. L., Rude T. H., Dykstra C. C., Heitman J. ve Perfect J. R., 1999. Topoisomerase I Is Essential in *Cryptococcus Neoformans*: Role in Pathobiology and as an Antifungal Target. *Genetics*, 152: 1167-178.
- Prades A., Viciano M., Sanau M. ve Peris E., 2008. Preparation of a Series of Ru(p-cymene) Complexes with Different N-Heterocyclic Carbene Ligands for the Catalytic  $\beta$  Alkylation of Secondary Alcohols and Dimerization of Phenylacetylene. *Organometallics*, 27 (16): 4254-4259.
- Pyrkosz M., Goldeman W. ve Kontecka E. G., 2012. Binding Ability of Aminophosphonates Containing Imidazole and Pyridine as Additional Donor Systems. *Inorganica Chimica Acta*, 380: 223-229.
- Ramla M. M., Omar M. A., El-Khamry A. M. M. ve El-Diwani H. I., 2006. Synthesis and Antitumor Activity of 1-Substituted-2-Methyl-5-Nitrobenzimidazoles. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 14 (21): 7324-7332.
- Refaat H. M., 2010. Synthesis and Anticancer Activity of Some Novel 2-Substituted

- Benzimidazole Derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45 (7): 2949-2956.
- Renz F., Hasegaw M., Hoshi T., El-ayaan U., Linert W. ve Fukuda Y., 1999. Anisotropic Effect after Stretching of the Spin-Crossover Compound [Fe(II)(2,6-bis-(benzimidazol-2'-yl)pyridine)<sub>2</sub>] (C<sub>10</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in Polyvinylalcohol Polymer Matrix. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 335 (1): 531-540.
- Rodionov V. O., Presolski S. I., Gardinier S., Lim Y. H. ve Finn M. G., 2007. Benzimidazole and Related Ligands for Cu-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition. *Journal of the American Chemistry Society*, 129 (42): 12696-12704.
- Rowan R., Tallon T., Sheahan A. M., Curan R., McCann M., Kavanagh K., Devereux M. ve McKee V., 2006. 'Silver Bullets' in Antimicrobial Chemotherapy: Synthesis, Characterisation and Biological Screening of Some New Ag(I) Containing Imidazole Complexes. *Polyhedron*, 25 (8): 1771-1778.
- Ruile S., Kohle O., Péchy P. ve Grätzel M., 1997. Novel Sensitisers for Photovoltaic Cells. Structural Variations of Ru(II) Complexes Containing 2,6-Bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)pyridine. *Inorganica Chimica Acta*, 261 (2): 129-140.
- Rylander P. N., 1979. *Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses*. New York, Academic Press. 325 p.
- Schuecker R., John R. O., Jakupec M. A., Arion V. B. ve Kepler B. K., 2008. Water-Soluble Mixed-Ligand Ruthenium(II) and Osmium(II) Arene Complexes with High Antiproliferative Activity. *Organometallics*, 2008, 27 (24), pp 6587–6595.
- Shalini K., Sharma P. K. ve Kumar N., 2010. Imidazole and Its Biological Activities: A review. *Pelagia Research Library. Der Chemica Sinica*, 1 (3): 36-47.
- Shavaleev N. M., Bell Z. R., Easun T. L., Rutkaite R., Swanson L. ve Ward M. D., 2004. Complexes of Substituted Derivatives of 2-(2-pyridyl)benzimidazole with Re(I), Ru(II) and Pt(II): Structures, Redox and Luminescence Properties. *Dalton Trans.* 21: 3678–3688.
- Shingalapur R. V., Hosamani K. M. ve Keri R. S., 2009. Synthesis and Evaluation of in Vitro Anti-Microbial and Anti-Tubercular Activity of 2-styryl Benzimidazoles. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44 (10): 4244-4248.
- Shklover V., Eremenko I. L., Berke H., Nesper R., Zakeeruddin S. M., Nazeeruddin Md. K. ve Grätzel M., 1994. Crystal and Molecular Structure of the Solvate of Bis(2,6-Bis(1'-methylbenzimidazol-2'-yl)pyridine)Cobalt(II) Dihexafluorophosphate with 4-Methyl-1,3-Dioxolan-2-on. *Inorganica Chimica Acta*, 219 (1-2): 11-21.
- Shuangxi W., Ying Z., Fangjie Z., Qiuying W. ve Liufang W., 1992. Synthesis, Structure and Electrochemical Behaviour of Manganese(II) Complexes with 2,6-Bis(benzimidazol-2'-yl)pyridine. *Polyhedron*, 11 (15): 1909-1915.
- Singh A., Chetia B., Mobin S. M., Das G., Iyer P. K. ve Mondal B., 2008. Ruthenium Monoterpyridine Complexes with 2,6-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridine: Synthesis, Spectral Properties and Structure. *Polyhedron*, 27 (8): 1983-1988.
- Singh A. ve Mondal B., 2010. Stepwise Syntheses, Structure and Spectroscopic Studies of Ruthenium Complexes of 2,6-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridine with o-İminoquinone Ancillary Ligand. *Inorganica Chimica Acta*, 363 (13): 3145-3150.
- Singh A., Pramanik A., Das G. ve Mondal B., 2008. Reduction of Coordinated Acetonitrile to Ethylamine in a Ruthenium Complex by p-Phenylenediamine or Hydroquinone. *Organometallics*, 27 (24): 6403-6404.
- Simal F., Demonceau A. ve Noels A. F., 1998. Synthesis and Evaluation of Ruthenium Catalysts Containing Diamine-Based Ligands in Olefin Cyclopropanation. *Tetrahedron Letters*, 39 (21): 3493-3496.

- Simal F., Demonceau A. ve Noels A. F., 1999. Highly Efficient Ruthenium-Based Catalytic Systems for the Controlled Free-Radical Polymerization of Vinyl Monomers. *Angewandte Chemie International Edition*, 38 (4): 538-540.
- Skalitzky D. J., Marakovits J. T., Maegley K. A., Ekker A., Yu X. H., Hostomsky Z., Webber S. E., Eastman B. W., Almassy R. ve Li J., 2003. Tricyclic Benzimidazoles as Potent Poly(ADP-ribose) Polymerase-1 Inhibitors. *Journal of Medical Chemistry*, 46 (2): 210-213.
- Sorrell T. N., O'Connor C., Anderson O. P. ve Reibenspies J. H., 1985. Synthesis and Characterization of Phenolate-Bridge Copper Dimers with a Copper-Copper Separation of >3.5 Å. Models for the Active site of Oxidized Hemocyanin Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 107 (14): 4199-4206.
- Strauss B., Gutmann V. ve Linert W., 1993. Investigations on the Spin-Crossover Complex  $[\text{Fe}(\text{Bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  and its  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  Analogues. *Monatsheft Für Chemie / Chemical Monthly*, 124 (4): 391-399.
- Strothkamp K. G. ve Lippard S. J., 1982. Chemistry of the Imidazolate Bridged Bimetallic Center in the Copper-Zinc Superoxide Dismutase and Its Model Compounds. *Accounts of chemical research*, 15 (10): 318-326.
- Sunatsuki Y., Motoda Y. ve Matsumoto N., 2002. Copper(II) Complexes with Multidentate Schiff-Base Ligands Containing Imidazole Groups: Ligand Complex or Self Complementary Molecule. *Coordination Chemistry Reviews*, 226 (1-2): 199-209.
- Sunita M., Padmaja M., Anupama B., Kumari C. G., 2012. Synthesis, Characterization, DNA Binding and Cleavage Studies of Mixed-Ligand Cu(II) Complexes of 2,6-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridine. *Journal of Fluorescence*, 22 (3): 1003-1012.
- Szilágyi O., Ösz K., Várnagy K., Sanna D., Vargha H. S., Sóvágó I. ve Micera G., 2006. Potentiometric and Spectroscopic Studies on the Copper(II) and Zinc(II) Complexes of Bis(imidazol-2-yl) Derivatives of Tripeptides. *Polyhedron*, 25 (16): 3173-3182.
- Terada K., Kobayashi K. ve Haga M., 2008. Synthesis, Electrochemical, and Molecular Inclusion Properties of 'Canopied' Trinuclear Ruthenium Complexes with Six Anchoring Groupson an ITO Electrode. *Dalton Transactions*, 36: 4846-4854.
- Todokoro M. ve Nakasuji K., 2000. Hydrogen Bonded 2,2'-Biimidazolate Transition Metal Complexes as a Tool of Crystal Engineering. *Coordination Chemistry Reviews*, 198 (1): 205-218.
- Tonelli M., Simone M., Tasso B., Novelli F., Boido V., Sparatore F., Paglietti G., Priol S., Giliberti S. G., Blois S., Ibba C., Sana G., Loddo R. ve Colla P. L., 2010. Antiviral Activity of Benzimidazole Derivatives. II. Antiviral Activity of 2-Phenylbenzimidazole Derivatives. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 18 (8): 2937-2953.
- Török I., Surdy P., Rockenbauer A., Korecz Jr. L., Koolhaas G. J. A. A. ve Gajda T., 1998. Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II) Complexes of Some Substituted Imidazole Ligands. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 71 (1-2): 7-14.
- Tunalı N. K. ve Özkaz S., 2005. *Anorganik Kimya*, Gazi Kitabevi 5. baskı, Ankara, 217-242, 337-339, 368-369.
- Qiu L., Kwong F. Y., Wu J., Lam W. H., Chan S., Yu W. Y., Li M. Y., Guo R., Zhou Z. ve Chan A. S. C., 2006. A New Class of Versatile Chiral-Bridged Atropisomeric Diphosphine Ligands: Remarkably Efficient Ligand Syntheses and Their Applications in Highly Enantioselective Hydrogenation Reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (17): 5955-5965
- Vaidyanathan V. G. ve Nair B. U., 2002. Synthesis, Characterization and DNA Binding Studies of a Ruthenium(II) Complex. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 91 (2): 405-412.

- Vaidyanathan V. G. ve Nair B. U., 2005. A Platinum(II)-Based Molecular Light Switch for Proteins. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005 (18): 3756-3759.
- Valdez J., Cedillo R., Campos A. H., Yépez L., Luis F. H., Vázquez G. N., Tapia A., Cortés R., Hernández M. ve Castillo R., 2002. Synthesis and antiparasitic activity of 1H-benzimidazole derivatives. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 12 (16): 2221-2224.
- Van Rijn J., Reedijk J., Dartmann M. ve Krebs B., 1987. Copper(I) and Copper(II) Compounds of a Dinucleating, Octadentate Tetrakisbenzimidazole Ligand. Crystal and Molecular Structures of Three Dihalogeno{1,8-Bis[Bis(1'-Methylbenzimidazol-2'-ylmethyl) Amino]-3,6 Dioxaoctane} Dicopper(II) Bis(Anion) Compounds (Halogen = F, Cl, or Br; Anion = BF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, or Cl). *Journal of the Chemical Society, Dalton Trans*, 11: 2579-2593.
- Vannucci K. A., Hull F. J., Chen Z., Binstead A. R., Concepcion J. J. ve Meyer T. J., 2012. Water Oxidation Intermediates Applied to Catalysis: Benzyl Alcohol Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (9): 3972-3975.
- Várnagy K., Sóvágó I., Vargha H. S., Sanna D. ve Micera G., 2000. The Effect of Histidyl Residues on the Complexation of Bis(imidazolyl) Containing Tripeptides with Copper(II) Ion. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 81 (1-2): 35-41.
- Vázquez G. N., Diaz H. M., Crespo F. A., Rivera I. L., Molina R. V., Muñoz O. M. ve Soto S. E., 2006. Design, Microwave Assisted Synthesis, and Spasmolytic Activity of 2-(Alkyloxyaryl)-1H-Benzimidazole Derivatives as Constrained Stilbene Bioisosteres. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 16 (16): 4169-4173.
- Vergnaud J., Grellier M., Bouhadir G., Vendier L., Etienne S. S. ve Bourissou D., 2008. Synthesis and Reactivity of Ruthenium Arene Complexes Incorporating Novel Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>BR<sub>2</sub> Ligands. Easy Access to the Four-Membered Ruthenacycle [(p-cymene)RuCl(κ<sup>C,P</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)]. *Organometallics*, 27 (6): 1140-1146.
- Vock C. A., Sclaro C., Philips A. D., Scopelliti R., Sava G. ve Dyson P. J., 2006. Synthesis, Characterization, and in Vitro Evaluation of Novel Ruthenium(II) η<sup>6</sup>-Arene Imidazole Complexes. *J. Med. Chem.*, 2006, 49 (18): 5552-5561.
- Wagner E. C. ve Millet W. H., 1943. Benzimidazole. *Org. Synth. Coll.*, 2: 65.
- Walba H. ve Isensee R. W., 1961. Acidity Constants of Some Arylimidazoles and Their Cations. *The journal of organic chemistry*, 26 (8): 2789-2791.
- White A. W., Curtin N. J., Eastman B. W., Golding B. T., Hostomsky Z., Kyle S., Li J., Maegley K. A., Skalitzky D. J., Webber S. E., Yu X.-H ve Griffin R. J., 2004. Potentiation of Cytotoxic Drug Activity in Human Tumour Cell Lines, by Amine-Substituted 2-Arylbenzimidazole-4-Carboxamide PARP-1 Inhibitors. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 14 (10): 2433-2437.
- Wolf J., Thommes K., Briel O., Scopelliti R. ve Severin K., 2008. Dinuclear Ruthenium Ethylene Complexes: Syntheses, Structures, and Catalytic Applications in ATRA and ATRC Reactions. *Organometallics*, 27 (17), pp 4464-4474
- Yue S. M., Xu H. B., Ma J. F., Su Z. M., Kan Y. H. ve Zhang H. J., 2006. Design and Syntheses of Blue Luminescent Zinc(II) and Cadmium(II) Complexes with Bidentate or Tridentate Pyridyl-Imidazole Ligands. *Polyhedron*, 25 (3): 635-644.
- Zassinovich G., Mestroni G. ve Gladiali S., 1992. Asymmetric Hydrogen Transfer Reactions Promoted by Homogeneous Transition Metal Catalysts. *Chem. Rev.*, 92 (5): 1051-1069.
- Zhang W., Sun W. H., Zhang S., Hou J., Wedeking K., Schultz S., Fröhlich R. ve Song H., 2006. Synthesis, Characterization, and Ethylene Oligomerization and Polymerization of [2,6-Bis(2-benzimidazolyl)pyridyl]Chromium Chlorides. *Organometallics*, 25 (8): 1961-1969.

- Zhao X. J. ve Huang C. Z., 2011. Selective Fluorometric Detection of Pyrophosphate and Stringent Alarmones with Copper(II)–2,6-Bis(2-benzimidazolyl)pyridine Complex. *Biosensors and Bioelectronics*, 30 (1): 282-286.
- Zhong J., 2009, Muscarine, imidazole, oxazole and thiazole alkaloids. *Natural Product Reports*, 26 (3): 382-445.
- Zhou Y. G., Tang W., Wang W. B., Li W. ve Zhang X., 2002. Highly Effective Chiral Ortho-Substituted BINAPO Ligands (*o*-BINAPO): Applications in Ru-Catalyzed Asymmetric Hydrogenations of  $\beta$ -Aryl-Substituted  $\beta$ -(Acylamino)acrylates and  $\beta$ -Keto Esters. *J. Am. chem. Soc.*, 124 (18): 4952-4953.

## ÇİZELGELER

|                                                         | Sayfa No |
|---------------------------------------------------------|----------|
| Çizelge 1. L1-3 Ligantlarının erime noktaları .....     | 41       |
| Çizelge 2. L1-3 Ligantlarının UV-Vis değerleri .....    | 42       |
| Çizelge 3. L4-6 Ligantlarının erime noktaları .....     | 43       |
| Çizelge 4. L4-6 Ligantlarının UV-Vis değerleri .....    | 45       |
| Çizelge 5. K1-3 Komplekslerinin erime noktaları .....   | 46       |
| Çizelge 6. K1-3 Komplekslerinin UV-Vis değerleri .....  | 51       |
| Çizelge 7. K4-7 Komplekslerinin erime noktaları .....   | 52       |
| Çizelge 8. K4-7 Komplekslerinin UV-Vis değerleri .....  | 59       |
| Çizelge 9. K8-9 Komplekslerinin erime noktaları .....   | 60       |
| Çizelge 10. K8-9 Komplekslerinin UV-Vis değerleri ..... | 63       |

## ŞEKİLLER

|                                                                                                                                                                                       | Sayfa No |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Şekil 1. İmidazol yapısı .....                                                                                                                                                        | 3        |
| Şekil 2. Debus imidazol sentezi .....                                                                                                                                                 | 3        |
| Şekil 3. İmidazol içeren bazı bileşikler .....                                                                                                                                        | 4        |
| Şekil 4. Bazı imidazol türevlerinin hazırlanması .....                                                                                                                                | 5        |
| Şekil 5. Bazı imidazol türevlerinin bakır kompleksleri .....                                                                                                                          | 5        |
| Şekil 6. 2-Substitue imidazolinlerin sentezi .....                                                                                                                                    | 6        |
| Şekil 7. Baroniya tarafından sentezlenen imidazol türevi .....                                                                                                                        | 6        |
| Şekil 8. Başlangıç maddesi olarak 2,4,5-Trifenil İmidazol .....                                                                                                                       | 7        |
| Şekil 9. Patel tarafından sentezlenen bazı imidazol türevleri .....                                                                                                                   | 7        |
| Şekil 10. Benzimidazol yapısı.....                                                                                                                                                    | 8        |
| Şekil 11. B12 Yapısı .....                                                                                                                                                            | 8        |
| Şekil 12. Benzimidazol sentezi .....                                                                                                                                                  | 9        |
| Şekil 13. [5,6-Dikloro-2-(4-nitrofenil)benzimidazol] yapısı .....                                                                                                                     | 10       |
| Şekil 14. Göğüs kanserine karşı aktif antitümör özelliği gösteren yapılar .....                                                                                                       | 10       |
| Şekil 15. N-((6-Bromo-1 <i>H</i> -benzo[ <i>d</i> ]imidazol-2-il)metil)-4-klorobenzenamin .....                                                                                       | 10       |
| Şekil 16. 1 <i>H</i> -Benzo[ <i>d</i> ]imidazol-2-il)metil)benzenamin yapısı .....                                                                                                    | 11       |
| Şekil 17. Alkol oksidasyonu .....                                                                                                                                                     | 11       |
| Şekil 18. 1,2,3,4-Tetrahidro[1,2,4]triazino[4,5- <i>a</i> ]benzimidazol türevlerinin yapısı .....                                                                                     | 11       |
| Şekil 19. Bzimpy yapısı .....                                                                                                                                                         | 12       |
| Şekil 20. 2,6-Bis(benzitizol-2-il)piridin in iki izomerinin yapısal gösterimi .....                                                                                                   | 12       |
| Şekil 21. Metil akrilat polarizasyonu .....                                                                                                                                           | 14       |
| Şekil 22. [Zn(L)(Cl) <sub>2</sub> ] Yapısı .....                                                                                                                                      | 14       |
| Şekil 23. Amfifilik ve anyonik platin(II) bzimpy bileşiğinin yapısı .....                                                                                                             | 15       |
| Şekil 24. Pt(Me <sub>2</sub> bzimpy)Cl <sup>+</sup> Yapısı .....                                                                                                                      | 15       |
| Şekil 25. [CuLX] Yapısına sahip sentezlenen 4 bakır kompleksi .....                                                                                                                   | 16       |
| Şekil 26. Bzimpy türevlerinin L1-L8 ve Krom komplekslerinin C1-C8 sentezi .....                                                                                                       | 17       |
| Şekil 27. Kontrol edilebilir mikro yapıya sahip polibütadien eldesi ve katalizör sentezi .....                                                                                        | 18       |
| Şekil 28. Sentezlenen Ru(II) kompleksleri ve kullanılan ligantlar .....                                                                                                               | 19       |
| Şekil 29. [Ru(trpy)(LH <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup> ve [Ru(trpy)(L <sup>2-</sup> )] Komplekslerinin yapısı .....                                                                     | 20       |
| Şekil 30. NNN ve NN Ligantlarının numaralandırılması Ru(II) komplekslerinin sentezi (1–9) ve asetofenonun transfer hidrojenasyonu için Ru(II) komplekslerinden elde edilen dönüşümler |          |

|                                                                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| (asetofenonun transfer hidrojenasyonu 82 °C, 1 saat, 2-propanol (4 mL), [Ru:KOH:Substrat] [1:10:100]) .....                                        | 21 |
| Şekil 31. Ru(II) Komplekslerinin (1-4) sentezi .....                                                                                               | 22 |
| Şekil 32. <i>p</i> -Simen dönüşümü.....                                                                                                            | 23 |
| Şekil 33. İkincil amin sentezi .....                                                                                                               | 23 |
| Şekil 34. Halka kapanma metatezi ve bu metatez için katalizör sentezi .....                                                                        | 24 |
| Şekil 35. N-(Tert-bütilsülfinil) imin lerin rutenyum katalizli asimetrik transfer hidrojenasyonu .....                                             | 25 |
| Şekil 36. <i>p</i> -Simen rutenyum(II) naftilazofenolat kompleksleri sentezi ve 2 numaralı kompleksin oksidasyon katalizörü olarak kullanımı ..... | 25 |
| Şekil 37. Asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyonu ve kullanılan katalizörler .....                                                         | 26 |
| Şekil 38. Katyonik Ru( <i>p</i> -simen) komplekslerinin sentezleri .....                                                                           | 27 |
| Şekil 39. Transfer hidrojenasyon işlemi .....                                                                                                      | 27 |
| Şekil 40. Ketonların indirgenmesi .....                                                                                                            | 29 |
| Şekil 41. Asetofenon transfer hidrojenasyonu için sentezlenen ruthenyum kompleksleri ....                                                          | 29 |
| Şekil 42. Elektrokatalitik benzil alkol oksidasyonu .....                                                                                          | 30 |
| Şekil 43. [Ru <sup>II</sup> (bbp)(L)(CH <sub>3</sub> CN)] Sentezi ve asetonitril indirgenmesi .....                                                | 30 |
| Şekil 44. Sentezlenen ligantlar (L1-6) .....                                                                                                       | 31 |
| Şekil 45. Sentezlenen rutenyum kompleksleri (K1-9) .....                                                                                           | 32 |
| Şekil 46. Asetofenonun transfer hidrojenasyonu .....                                                                                               | 33 |
| Şekil 47. L1, L2, L3, Tek dişli ligantlar .....                                                                                                    | 35 |
| Şekil 48. L4, L5, L6, Üç dişli ligantlar .....                                                                                                     | 36 |
| Şekil 49. [( <i>p</i> -Simen)Ru(L1-3) Cl <sub>2</sub> ] komplekslerinin sentezi (K1-3) .....                                                       | 37 |
| Şekil 50. [Ru(L5-6)(M)Cl <sub>2</sub> ] Komplekslerinin sentezi (K4-7) .....                                                                       | 38 |
| Şekil 51. [Ru(L5)(L1-2)Cl <sub>2</sub> ] Komplekslerinin sentezi (K8-9) .....                                                                      | 39 |
| Şekil 52. Asetofenonun transfer hidrojenasyonu .....                                                                                               | 40 |
| Şekil 53. L1-3 Ligantlarının sentezi .....                                                                                                         | 41 |
| Şekil 54. L1-3 Ligantlarının FT-IR spektumları .....                                                                                               | 42 |
| Şekil 55. L1-3 Ligantlarının UV-Vis spektumları .....                                                                                              | 43 |
| Şekil 56. L4-6 Ligantlarının sentezi .....                                                                                                         | 44 |
| Şekil 57. L4-6 Ligantlarının FT-IR spektumları.....                                                                                                | 44 |
| Şekil 58. L4-6 Ligantlarının UV-Vis spektumları .....                                                                                              | 45 |
| Şekil 59. K1-3 Komplekslerinin sentezi ve NMR değerlendirmesi için protonların işaretlendirilmesi .....                                            | 46 |

|                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 60. K1 Kompleksinin (a) $^1\text{H}$ -NMR ve (b) $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları .....                                                                    | 47 |
| Şekil 61. K2 Kompleksinin (a) $^1\text{H}$ -NMR ve (b) $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları .....                                                                    | 48 |
| Şekil 62. K3 Kompleksinin (a) $^1\text{H}$ -NMR ve (b) $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.....                                                                     | 49 |
| Şekil 63. K1-3 Komplekslerinin FT-IR spektumları .....                                                                                                            | 50 |
| Şekil 64. K1-3 komplekslerinin UV-Vis spektrumları .....                                                                                                          | 51 |
| Şekil 65. K4-7 komplekslerinin sentezi ve NMR değerlendirmesi için protonların<br>işaretlendirilmesi .....                                                        | 52 |
| Şekil 66. K4 Kompleksinin (a) $^1\text{H}$ -NMR ve (b) $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları .....                                                                    | 53 |
| Şekil 67. K5 Kompleksinin (a) $^1\text{H}$ -NMR ve (b) $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları .....                                                                    | 54 |
| Şekil 68. K6 Kompleksinin (a) $^1\text{H}$ -NMR ve (b) $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları .....                                                                    | 55 |
| Şekil 69. K7 Kompleksinin (a) $^1\text{H}$ -NMR ve (b) $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları .....                                                                    | 56 |
| Şekil 70. K4 ve K6 Komplekslerinin FT-IR spektrumları .....                                                                                                       | 57 |
| Şekil 71. K5 ve K7 Komplekslerinin FT-IR spektrumları .....                                                                                                       | 58 |
| Şekil 72. K4-7 Komplekslerinin UV-Vis spektrumları .....                                                                                                          | 59 |
| Şekil 73. K8-9 Komplekslerinin sentezi ve NMR değerlendirmesi için protonların<br>işaretlendirilmesi .....                                                        | 60 |
| Şekil 74. K8 ve K9 Komplekslerinin $^1\text{H}$ -NMR spektrumları .....                                                                                           | 61 |
| Şekil 75. K8 ve K9 Komplekslerinin FT-IR spektrumları .....                                                                                                       | 62 |
| Şekil 76. K8 ve K9 Komplekslerinin UV-Vis spektrumları .....                                                                                                      | 63 |
| Şekil 77. Asetofenonun transfer hidrojenasyonu .....                                                                                                              | 64 |
| Şekil 78. K7 kompleksinin 30, 60, 90, 120 dk larda oksijen ve argon altındaki asetofenonun<br>transfer hidrojenasyonunda ki katalitik dönüşüm oranları .....      | 64 |
| Şekil 79. K7 kompleksi kullanılarak KOH miktarının değişmesi ile 60 dakika sonunda<br>asetofenonun transfer hidrojenasyonunda ki katalitik dönüşüm oranları ..... | 65 |
| Şekil 80. K7 kompleksinin çeşitli bazlar varlığında asetofenonun transfer hidrojenasyonunda<br>ki katalitik dönüşüm oranları .....                                | 65 |
| Şekil 81. K1-9 un asetofenonun transfer hidrojenasyonunda ki katalitik dönüşüm oranları<br>(K1-9: KOH: Asetofenon = 0.01: 1: 1, 82 °C) .....                      | 66 |

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Mustafa Yunus İNAN

Doğum Yeri: Çanakkale/Merkez

Doğum Tarihi: 24.05.1988

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Kimya Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,  
Kimya bölümü

Formasyon: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Eğitim Fakültesi

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce, Japonca

### İLETİŞİM

E-posta Adresi: m.yunus\_inan@hotmail.com